

## 特許協力条約

E P · U S

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[P C T 18条、P C T規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 01-030-P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 01 / 0 6 6 2 1	国際出願日 (日.月.年) 01.08.01	優先日 (日.月.年) 01.08.00
出願人(氏名又は名称) 花王株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 18条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。 この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が、出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。 次に示すように国際調査機関が作成した。5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。  出願人が示したとおりである.  なし 出願人は図を示さなかった。 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C11D3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J3/12, 3/14,  
C08L33/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C11D3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J3/12, 3/14,  
C08L33/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 266863 A1 (UNILEVER PLC), 11.5月. 1988 (11.05.88), 特許請求の範囲&JP 63-258998 A	1-9
A	EP 221776 A1 (UNILEVER PLC), 13.5月. 1987 (13.05.87), 特許請求の範囲&US 4900466 A&JP 62-112697 A	1-9
A	WRIGHT Paul, Characterization of Latices Used for Can Coatings by Dynamic Light Scattering, Analytical Proceedings Including Analytical Communications, 1994, Vol. 31, No. 5, p. 163-164	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

01.10.01

## 国際調査報告の発送日

16.10.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4V 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PA	黄虎, 他 2名, GPC/Multi-Detector と Diffusion NMRによる洗剤中の Polycarboxylate の迅速な同定と定量, 第5回高分子分析討論会講演要旨集, 11月, 2000, p. 87-88	1-9
	野口秀雄, 他 4名, 衣料用粒状洗剤中のアクリル酸系水溶性ポリマーの定性と定量, 油化学, 1991, Vol. 40, No. 12, p. 1100-1104	1-9



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/10324 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C11D 3/04, 3/10, 3/37,  
11/00, C08J 3/12, 3/14, C08L 33/02

Shu) [JP/JP]. 中村文彦 (NAKAMURA, Fumihiko) [JP/JP]. 田中正次 (TANAKA, Shouji) [JP/JP]. 吉村忠徳 (YOSHIMURA, Tadanori) [JP/JP]. 高谷仁 (TAKAYA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06621

(22) 国際出願日: 2001年8月1日 (01.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): US.

(30) 優先権データ:  
特願2000-233768 2000年8月1日 (01.08.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高名周治 (TAKANA, Shuji) [JP/JP]. 山口 修 (YAMAGUCHI,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GRANULES FOR SURFACTANT SUPPORT

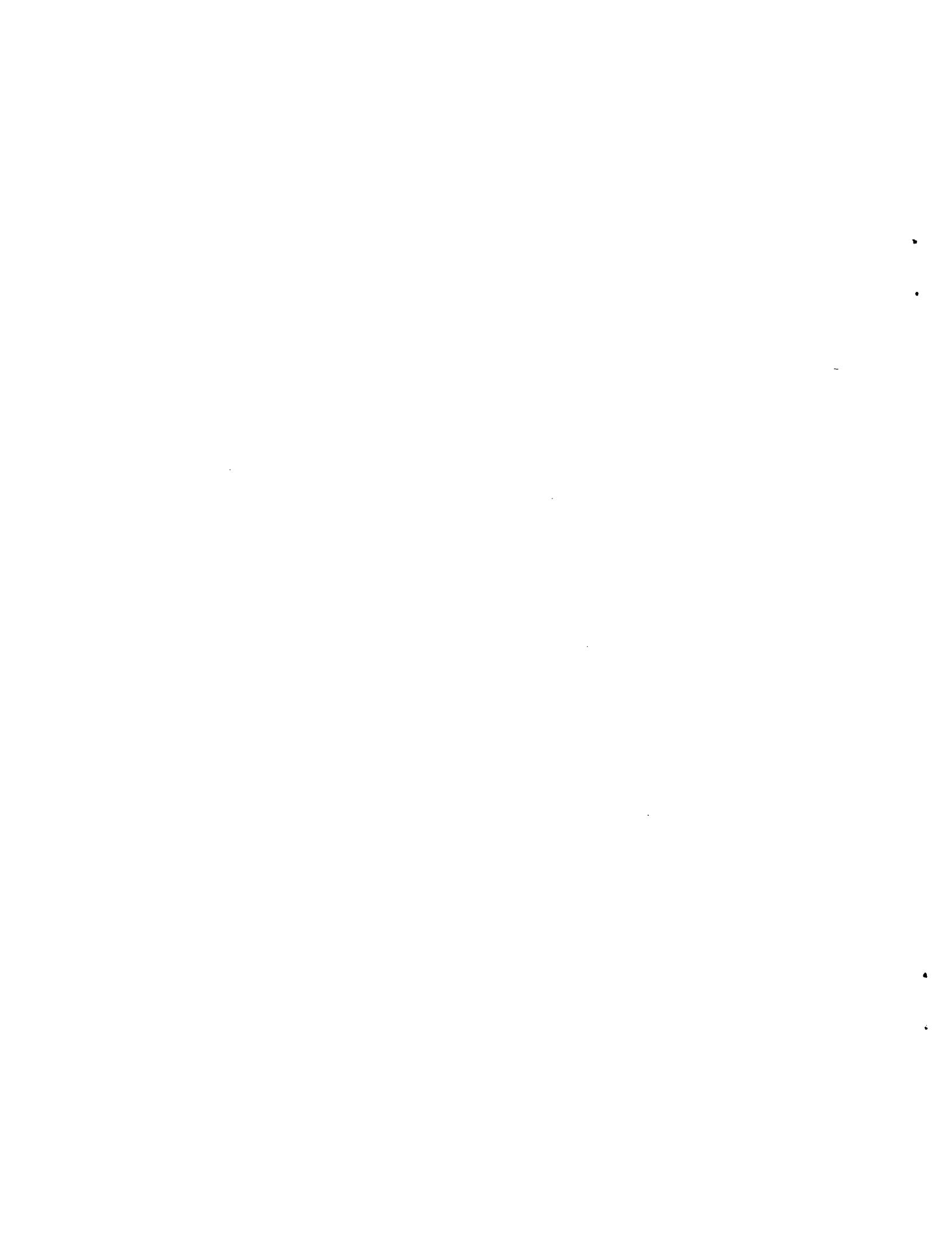
(54) 発明の名称: 界面活性剤担持用顆粒群の製法

(57) Abstract: Granules for surfactant support which are excellent in the ability to support a liquid surfactant composition (volume of surfactant supported/supporting power); a process for producing the granules; detergent particles employing the granules; and a detergent composition comprising the detergent particles. The detergent particles have high quality, high detergency, and an excellent hue.

(57) 要約:

液状界面活性剤組成物の担持能 (担持容量/担持力) に優れた界面活性剤担持用顆粒群及びその製法、該界面活性剤担持用顆粒群を用いてなる洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物を提供すること。本発明により、界面活性剤組成物の担持能 (担持容量/担持力) に優れた界面活性剤担持用顆粒群、高品質且つ高洗净性能であり、さらには色相にも優れた洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物が提供される。

WO 02/10324 A1



## 明細書

### 界面活性剤担持用顆粒群の製法

#### 技術分野

本発明は、界面活性剤担持用顆粒群及びその製法に関する。さらに本発明は、かかる界面活性剤担持用顆粒群を用いた高嵩密度洗剤粒子群及び洗剤組成物に関する。

#### 背景技術

高密度洗剤を得る方法の一つとして、液状の界面活性剤を界面活性剤担持用顆粒群に担持させる工程を含む製法がある。該製法において界面活性剤担持用顆粒群には、液状界面活性剤に対する高い担持能が求められる。即ち、界面活性剤担持用顆粒群に求められる担持能は多量の液状界面活性剤を担持できること（担持容量）と、一旦吸収した液状界面活性剤をしみ出させることなく顆粒内部に強く保持できること（担持力）の2つの因子からなる。それぞれ、担持容量は洗浄性能の為に必要な量の界面活性剤を配合する上で、又、担持力は液状界面活性剤のシミだしを抑制することで粉末洗剤の流動性の低下、ケーキング及び容器やその表面へ液状界面活性剤が移行することを防ぐ上で重要である。

高い担持能を有する界面活性剤担持用顆粒群に求められる構造は、顆粒内部に充分な細孔容積を有することで担持容量を高め、微細な細孔径を有することで高い担持力を有する構造が望ましい。このような構造は微細な粒子を用いて、相互の粒子が接触し且つ充分な空隙を維持しながら界面活性剤担持用顆粒を構成することによって得られる。この微細粒子の供給源としては、洗剤組成物中の代表的な水溶性塩類である炭酸ナトリウムが利用できる。炭酸ナトリウムは調製液中ににおいて炭酸ナトリウムの1水和物や、又硫酸ナトリウムとの複塩であるバーケイトを形成するが、それらは微細な針状結晶を形成し、界面活性剤担持用顆粒の

内部で有効な担持サイトを形成する基剤となり得る。

これを実現する技術として、特開昭62-112697号公報には、分子中に少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機物質である結晶成長調整剤の有効量を、炭酸ナトリウムより前に界面活性剤スラリーに混和することによって、結晶成長が調整された炭酸ナトリウム一水和物及び／又はバーケイトをスラリー中に形成させ、その後該スラリーを噴霧乾燥することで吸着容量の高い乾燥粉末（界面活性剤担持用顆粒群）を得る方法が開示されている。

しかしながら、この方法で得られた界面活性剤担持用顆粒群の担持能は充分でなかった。この原因の一つは、噴霧乾燥前のスラリー中に分散された微細なバーケイトの量が不十分であり、噴霧乾燥して得られた顆粒中においてもバーケイトの微細な結晶の量が充分でないことが挙げられる。微細な針状結晶のバーケイトは担持能を向上させるのに有効な基剤であるが、本技術におけるバーケイトは、溶解している硫酸ナトリウムと後から添加された粒状の炭酸ナトリウムによって該粒状の炭酸ナトリウムの表面や表面近傍で生成するために、大部分が強固で粒径の大きな凝集体として存在する。従って、スラリー中に生成した微細な針状結晶状態のバーケイトが少なく、かつ本来微細な針状結晶となり得るバーケイトは噴霧乾燥後にも顆粒中に粒径の大きな凝集状態となり、細孔容積と細孔径が大きくなる為に充分な担持能を発現できなかった。又、もう一つの原因としては、ポリカルボキシレートポリマーがバーケイトに対する結晶成長調整剤として十分に選ばれたものではないが故に、バーケイトを微細な針状結晶として析出させる効果が低いことが挙げられる。

### 発明の開示

従って、本発明の課題は、液状界面活性剤組成物の担持能（担持容量／担持力）に優れた界面活性剤担持用顆粒群及びその製法、該界面活性剤担持用顆粒群を用いてなる洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物を提供すること

である。

即ち、本発明は、

〔1〕重量平均分子量が3千～10万であって、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥する、バーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群の製法、

〔2〕水銀ポロシメーターで測定される0.01～3μmの細孔容積分布のモード径が1.5μm以下であり、0.01～3μmの細孔容積が0.3mL/g以上であり、顆粒強度が15MPa以上である前記〔1〕記載の製法で得られる界面活性剤担持用顆粒群、

〔3〕重量平均分子量が3千～10万であって、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体を5～30重量%を含有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10～10/1且つ炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1～1/2含有するバーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群、

〔4〕前記〔2〕又は〔3〕記載の界面活性剤担持用顆粒群100重量部に対し、界面活性剤組成物が10～100重量部担持されてなる洗剤粒子群、

〔5〕前記〔4〕記載の洗剤粒子群を50～100重量%含有する平均粒径150～500μm、嵩密度500～1000g/Lである洗剤組成物に関する。

図面の簡単な説明

第1図は、光散乱測定のヒストグラムの概略図である。なお、 $h$ はピークの高さを示す。

第2図は、アクリル酸系重合体の非対称係数 ( $A_s$ ) を測定するのに使用するHPLCの排出パターンの概略図である。なお、 $V_e$  は溶出時間、 $W_{1/2}$  は半値幅を示す。

第3図は、アクリル酸系重合体のカルシウムイオン捕捉能測定に用いるカルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線の概略図である。

第4図は、アクリル酸系重合体のカルシウムイオン捕捉能測定に用いるサンプルの  $\text{CaCl}_2$  溶液の滴下量  $A$  におけるカルシウムイオン濃度の関係を示す概略図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### 1. 用語の定義

本発明の界面活性剤担持用顆粒とは、アクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥することによって得られる顆粒であって、界面活性剤組成物を担持させるために用いる顆粒をいい、その集合体を界面活性剤担持用顆粒群という。洗剤粒子とは、界面活性剤担持用顆粒に界面活性剤組成物を担持させてなる界面活性剤及びビルダー等を含有する粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体を意味する。洗剤組成物とは、洗剤粒子群を含有し、所望により洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する組成物を意味する。アクリル酸系重合体とは、アクリル酸及び／又はその塩を単量体成分として含む重合反応によって得られる重合体及び／又は共重合体である。調製液とは、噴霧乾燥に供する溶液又はスラリーを意味する。一般にバーケイトとは、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムが1：2のモル比で構成される複塩のことを指すが、本発明におけるバーケイトは、上記モル比以外を含めた炭酸ナトリ

ウムと硫酸ナトリウムから構成される複塩を意味するものとする。水溶性塩類とは、25°Cの水100gに対する溶解度が0.5g以上且つ分子量1千未満のものである。水溶性ポリマーとは、25°Cの水100gに対する溶解度が0.5g以上且つ分子量1千以上の有機性重合体である。水不溶性物質とは、25°Cの水100gに対する溶解度が0.5g未満の固体である。界面活性剤組成物とは、界面活性剤担持用顆粒群に担持させる際に液状及び／又はペースト状である界面活性剤を含む組成物である。

## 2. 界面活性剤担持用顆粒群の担持能、顆粒強度及びビルダー能向上

界面活性剤担持用顆粒（以下、担持用顆粒ともいう）が高い担持能を発現するために要求される特性としては、該顆粒内部に液状及び／又はペースト状の界面活性剤組成物（以下、液状組成物ともいう）を担持するための空間（担持サイト）を多く有すること、即ち顆粒内部の細孔容積が大きく液状組成物に対する担持容量が多いこと且つ顆粒内部の細孔径が小さく液状組成物に対する担持力が強いことである。又、担持用顆粒群は、液状組成物を担持させるために混和する等の洗剤粒子を製造する際の操作に耐えうる顆粒強度を有していることが必要である。更に、洗剤粒子群及び洗剤組成物の洗浄性能を高める観点から、担持用顆粒群は、液状組成物に対する高い担持能を有すると共に高いビルダー能を有していることが望まれる。ここで、ビルダー能とは、界面活性剤による洗浄性能を強化又は増強させる能力を意味する。

そこで、洗濯液中で好適なpH緩衝領域を示すアルカリ剤として作用することから洗剤組成物中に代表的なビルダーとして用いられる炭酸ナトリウム及び／又は洗濯液中のイオン強度を高めて皮脂汚れ洗浄等に好適に作用することから洗剤組成物中に代表的なビルダーとして用いられる硫酸ナトリウムを利用して上記の如き顆粒内部に微細空間を多く有する構造を形成させる検討を行った。

その結果、特定の性質を有するアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫

酸ナトリウムを含有する調製液を調製し、該調製液を噴霧乾燥することによって、顆粒中に析出する炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウム由来の複塩であるバーケアイトの結晶が微細なものとなった上記の如き顆粒内に微細空間構造を有する担持用顆粒群が得られることを見出した。

又、アクリル酸系重合体は、洗浄性能を向上する作用を有する水溶性ポリマーであり、具体的には、泥粒子等の固体粒子汚れを衣料から洗濯浴中へ分散させる作用及び固体粒子汚れが衣料に再付着することを防ぐ作用、界面活性剤の洗浄作用を阻害するカルシウムイオン等の金属イオンを捕捉する作用を有するビルダーである。そして、上述したバーケアイトを微細化する性質と共にこれらの洗浄性能を向上する作用の高い性質を併せ持つアクリル酸系重合体を用いることで得られる担持用顆粒群は、界面活性剤組成物に対する優れた担持能を有するのみならず、優れたビルダー能を有するものとなる。

上述した特定の性質を有するアクリル酸系重合体とは、該調製液の調製工程及び該調製液を噴霧乾燥する工程において析出するバーケアイトの結晶を微細化する性質を有し、且つ高いビルダー能を有するものである。具体的には、下記の重量平均分子量測定（1）による重量平均分子量が3千～10万、下記の光散乱測定（2）における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるものであり、要すれば下記の分散能測定（3）による泥粒子の分散性能が0.5以上、下記の捕捉能測定（4）によるカルシウムイオン捕捉能が160mg CaCO<sub>3</sub>/g以上及び下記の安定度定数測定（5）によるカルシウムイオンに対する安定度定数が2.6以上のものが好ましい。

ここで、重量平均分子量測定（1）、光散乱測定（2）、分散能測定（3）、捕捉能測定（4）及び安定度定数測定（5）について詳述すると共に更に各特性についての好ましい態様を記載する。

重量平均分子量測定（1）：アクリル酸系重合体の分子量測定としては、

1. 換算標準物質：ポリアクリル酸（AMERICAN STANDARDS CORP）
2. 溶離液：0.2mol/Lリン酸バッファー／CH<sub>3</sub>CN：9／1（容量比）
3. カラム：PWXL+G4000PWXL+G2500PWXL（東ソー（株）製）
4. 検出器：RI
5. 試料濃度：5mg/mL
6. 注入量：0.1mL
7. 測定温度：40°C
8. 流速：1.0mL/min

で行なう。

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲は、3千～10万であるが、重量平均分子量を大きくして担持用顆粒群の顆粒強度を高めること及び重量平均分子量を調整してビルダー能を高める観点から、より好ましくは3千～8万、更に好ましくは4千～6万、中でも好ましくは5千～5万、最も好ましくは6千～3万である。

光散乱測定（2）：50mLのサンプル管に固形分40重量%（以下、固形分について%で示す）のアクリル酸系重合体のサンプル8.0gを秤採り、イオン交換水20mLで希釈する。このとき、アクリル酸系重合体のサンプルの固形分が40%と異なるときは、該イオン交換水の量を加減して、溶液中の固形分が等しくなるようにする。この水溶液を50°Cに調整した恒温槽に入れて攪拌しながら、硫酸ナトリウム（無水中性芒硝：四国化成（株）製）1.0gを添加し、続いて炭酸ナトリウム（デンス灰：セントラル硝子（株）製）5.0gを添加し、溶解させる。その後、60分間、50°Cでの保温を続けた後、25°Cの室内で2時間放冷する。

上述の試料を、0.8μmのフィルター（Millipore社製SLA A 025 LS

) で濾過し、内径 1.2 mm のセルに入れ、25 °C に温度調節をしたうえで、大塚電子(株)製 DLS-7000 DH を用いて動的光散乱法による粒径測定を行なう。散乱角は 90°、光源は波長 488 nm、出力 75 mW の Ar<sup>+</sup> レーザーで、解析はマーカート法によるフィッティングを用い散乱強度によるヒストグラムを算出する。該ヒストグラムは、第 1 図に示すように、横軸に粒径、縦軸に比率をとったものである。

ここで、光散乱で測定されるアクリル酸系重合体の粒径分布の 10 nm を含むピークの大粒径側への広がりは、該重合体分子の会合の程度を示すものである。即ち、該大粒径側への広がりが大きいほど、重合体分子が会合した状態であることを示し、該大粒径側への広がりが小さいほど重合体分子が良好に分散した状態であることを意味する。アクリル酸系重合体の粒径分布に観測される 10 nm を含むピークの大粒径側への広がりとバーケイトに対する結晶成長調整作用の関係を検討した結果、該大粒径側への広がりが小さいものほど調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程で析出するバーケイトを微細且つ針状化すると考えられる。

アクリル酸系重合体の動的光散乱測定により求められる粒径分布に観測される 10 nm を含むピークの大粒径側への広がりの程度は、ここでは、10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径(以下、半減粒径)を以って規定することとする(例えば、第 1 図)。すなわち、半減粒径が大きいほど大粒径側への広がりが大きく、半減粒径が小さいほど大粒径側への広がりが小さい。

尚、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましい半減粒径は、32 nm 以下であるが、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するバーケイトの結晶により作用して該バーケイトを微細なものとする観点から、より好ましくは 30 nm 以下、更に好ましくは 28 nm 以下、中でも好ましくは 26 nm 以下、最も好ましくは 24 nm 以下である。

又、本測定は試料溶液を 0.8 μm (800 nm) のフィルターで濾過した上

で行なっているが、800 nmを超える粒径が観測されることがある。これらは、アクリル酸系重合体が会合したものと考えられる。800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率と該アクリル酸系重合体を用いて製造した界面活性剤担持用顆粒の液状組成物に対する吸収性の関係を検討した結果、800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率が高いものを用いた場合、担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性が低下することを見いだした。800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率は前述の半減粒径の増加と同じように、アクリル酸系重合体の会合性を示すものと考えられ、結晶成長調整作用の低下も懸念されるが、800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率が高いアクリル酸系重合体は成膜性が高いために、界面活性剤担持用顆粒の表面に形成される被膜の性状が液状組成物を通過させ難いものとなる。即ち、このようなアクリル酸系重合体は、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性を劣化させると考えられる。

尚、本発明におけるアクリル酸系重合体の800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率は、70%以下であるが、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性を高めて該担持用顆粒群の液状組成物の担持量を増加させる観点から、好ましくは60%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは40%以下、最も好ましくは30%以下である。

又、アクリル酸系重合体は、下記のHPLC測定において以下の排出パターンを有することが好ましい。HPLC測定について以下に述べる。

HPLC測定：カラムに東ソー（株）製 TSK Gel G2500PWX 1を用い、測定温度40°Cで、移動相にイオン交換水を毎分0.5mLで流し、サンプリング間隔50ミリ秒で示差屈折計（昭和電工 SE-71）による検出を行う。まず、グリセリン（特級グレード、例えば和光純薬製の特級試薬）の0.2%水溶液を調製し、50 μLを前記カラムに注入することによって基準物質としてグリセリンの排出パターンを測定する。尚、この測定を2回行う。次に、

固体分 40 ± 1 % に予め調整したアクリル酸系重合体のサンプルをイオン交換水で 100 倍に希釈して試料溶液を調製し、50 μL を前記カラムに注入することによって、アクリル酸系重合体の排出パターンを測定する。この測定を 2 回行う。

アクリル酸系重合体の HPLC 測定における排出パターンの差異は、以下に述べる相対半値幅で確認できる。まず、第 1 図に示した如くベースラインからベースラインまで直線を引き測定されたピークにおいて高さが最大値となる点から該直線に垂線を引き、半値幅を求める。各 2 回測定したグリセリン及びアクリル酸系重合体サンプルそれぞれの半値幅の平均値をグリセリンの半値幅 (A<sub>1</sub>) 及びアクリル酸系重合体の半値幅 (A<sub>2</sub>) とし、次式によって相対半値幅 (B) を求める。

$$B = A_2 / A_1$$

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の上記 HPLC 測定における排出パターンの好ましい相対半値幅は、1.4 以上であり、より好ましくは 1.45 以上、更に好ましくは 1.5 以上、最も好ましくは 1.55 以上である。

又、アクリル酸系重合体は、下記の調製液におけるバーケイトに対する吸着率測定（以下、吸着率測定という）において高い吸着特性を有することが好ましい。吸着率測定について以下に述べる。

吸着率測定：1 L のステンレスビーカーにイオン交換水 558 g（仕込み水）を秤採り、50 °C に調整した恒温槽にて 2 × 4 cm の 3 枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を 200 r / min の速度で回転させて攪拌する。該イオン交換水に硫酸ナトリウム（無水中性芒硝：四国化成（株）製）154 g を添加し、10 分間攪拌して溶解させる。続いて炭酸ナトリウム（デンス灰：セントラル硝子（株）製）158 g を 15 秒間かけて添加し、その 5 秒後に予め固体分 40 % に調整（濃縮又はイオン交換水の添加）したアクリル酸系重合体の水溶液サンプル 220 g

を30秒間かけて添加する。その10分後に塩化ナトリウム（焼き塩S：日本製塩（株）製）51gを5秒間かけて添加し、60分間攪拌を継続する。その後、攪拌下の調製液の一部、約100gを遠心沈降管に計量し50℃の温度を保ったまま、遠心分離機（国産遠心機（株）製、型式H300）で10000rpmの回転数で5分間遠心分離を行う。

上澄み液の一部3gを精秤し130℃の乾燥器（ヤマト製DP32）で10時間乾燥し上澄み中の水分（固体分）を定量する。

また、上澄み液中に溶解している無機物イオンの定量を行う為、上澄み液3gを精秤し、100m1にメスアップし無機物イオン定量用溶液とする。この溶液の5m1をホールピペットで採取し100m1のメスフラスコにメスアップしてCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオン測定用試料溶液とする。さらに、この溶液から3m1をホールピペットで採取し50m1のメスフラスコにメスアップして、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン測定用試料溶液とする。なお、メスアップには、イオン交換水を用いる。

それぞれの無機物イオンの定量は、イオンクロマトグラフィー法を用いて検量線法で行う。

測定条件（日本DIONEX社製SERIES4500I）

（CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンの定量）

カラム：ICE-AS1

溶離液：0.1mM オクタンスルホン酸含有水溶液

流速：1.0mL/min

サプレッサーカラム：AMMS-ICE

除去液：5mM TBAOH、50mMホウ酸含有水溶液

検出：電気伝導度

試料注入量：25μL

（Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの定量）

カラム : AS 9 - HC 4

溶離液 : 5 mM NaHCO<sub>3</sub>、12 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含有水溶液

流速 : 1.0 mL/min

サプレッサーカラム : AMMS-II

除去液 : 25 mM 硫酸水溶液

検出 : 電気伝導度

試料注入量 : 25 μL

上澄み液中のイオン濃度 (mg/L) を求め、上澄み液 3 g 中の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及び NaCl の重量を計算により求める。

他方、上澄み液中のアクリル酸系重合体の定量はゲルパーエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により検量線法を用いて行う。試料溶液は、イオンクロマトグラフィー測定に用いたものを使用する。

#### 測定条件

カラム : G 4 0 0 0 PWXL + G 2 5 0 0 0 PWXL

溶離液 : 0.2 M リン酸緩衝溶液 / CH<sub>3</sub>CN = 9 / 1 (容量比)

流速 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40 °C

検出器 : 示差屈折計

試料注入量 : 100 μL

上記乾燥法で得られた上澄み 3 g 中の水の重量と調製液中の全水重量 (仕込み水重量 + 仕込んだアクリル酸系重合体水溶液の水重量) との比率換算から、仕込みスケールで溶解している Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl 及びアクリル酸系重合体の重量が求められる。従ってそれぞれの成分についての析出及び/又は未溶解物重量 (以下、析出物重量という) は、下記の式によって求められる。

$$\text{析出物重量} = \text{仕込み重量} - \text{溶解重量}$$

但し、この調製液において  $\text{NaCl}$  は全て溶解している。又、溶解重量が仕込み重量を上回る場合には全溶解とする。

ここで、アクリル酸系重合体の析出物重量を A、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の析出物重量を B、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の析出物重量を C とすると、アクリル酸系重合体のバーケタイトへの吸着率は、下記の式によって求められる。

$$\text{吸着率 (\%)} = A / (B + C) \times 100$$

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体のバーケタイトへの好ましい吸着率は、2.5%以上である。又、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するバーケタイトの結晶にアクリル酸系重合体がより作用することによって該バーケタイトをより微細化させる観点から、より好ましくは3%以上、更に好ましくは4%以上、中でも好ましくは5%以上、最も好ましくは6%以上である。又、アクリル酸系重合体を含む調製液を噴霧乾燥すると、得られる顆粒は該重合体を含む被膜で覆われた構造となって表面からの液状組成物の吸収が遅延する傾向を示すが、上記のバーケタイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いることで該吸収性が改善されるとの知見も得た。

ここで、上記の吸着率測定で測定されるアクリル酸系重合体のバーケタイトへの吸着率が高いということは、上述の如く該アクリル酸系重合体がバーケタイトとの相互作用が高い、即ちバーケタイトに対する結晶成長調整作用が強いことを意味する。そして、バーケタイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いた場合、得られる担持用顆粒群は、細孔径が小さく液状組成物に対する担持能及び顆粒強度が高いものとなる。又、バーケタイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いた場合、上記の吸着率測定で調製する調製液においては微細なバーケタイトの結晶が析出する現象が確認できる。

この確認方法としては、例えば下記のインライン式粒体液滴モニタリングシス

テム（LASENTEC社製「TSUB-TEC M100」）を用いることができる。該確認方法について以下に例示する。上記の吸着率測定と同じステンレスビーカーに同様の方法及び手順で調製液を調製する。この際、LASENTEC社製インライン式粒体モニタリングシステム（TSUB-TEC M100）を静置した調製液の液面に對し45°の角度で浸入させ、液面より下に3cm入る位置に取り付ける。これにより、攪拌した際に常に、ウインドウ表面に粒子が衝突する。ソフトウェアは「Control Interface for FBRM Ver5.4 Build 58b」（LASENTEC社製）を用い、フォーカス位置はウインドウ表面から0.02mmフォーカスを内側に入れた位置に設定する。一回の測定時間（Measurement Duration）は14.5秒、移動平均（Averaging）は10でカウント数（カウント数／秒）及び粒度分布（コード長分布）の測定を行う。微細なバーケイトの結晶が析出する現象は、調製液に塩化ナトリウムを添加する直前（a）の測定値と塩化ナトリウムの添加後60分経過した時点（b）の測定値を比較することで確認できる。即ち、塩化ナトリウムの添加によって析出したバーケイトがより微細であることはカウント数がより増加すること及び／又は析出物の平均粒径（メジアンコード：粒子数の積算値が50%のときの粒径）がより小さいことで確認できる。ここで、析出物の平均粒径とは、時点（b）の粒度分布から時点（a）の粒度分布を差し引いた粒度分布から求められた平均粒径のことである。

尚、調製液中で微細なバーケイトを生成させる効果を有するアクリル酸系重合体を用いることで担持用顆粒群の担持能が向上するとの観点から、アクリル酸系重合体は、前記時点（b）のカウント数から前記時点（a）のカウント数を差し引いたカウント数が好ましくは1000カウント数／秒以上、より好ましくは1250カウント数／秒以上、更に好ましくは1500カウント数／秒以上、最も好ましくは1750カウント数／秒以上となるアクリル酸系重合体である。また、アクリル酸系重合体は、吸着率測定における析出物の平均粒径が好ましくは40μm以下、より好ましくは35μm以下、更に好ましくは30μm以下、最

も好ましくは27.5 μm以下となるアクリル酸系重合体である。

以上述べてきたようなアクリル酸系重合体の特性、すなわち光散乱測定における半減粒径と大粒径粒子比率、HPLC測定の半値幅、及びバーケイトへの吸着率は、アクリル酸系重合体の末端基の種類と主鎖の構造に由来する。

末端基としては、高極性のものが望ましく、例えばスルホン酸基を有するものが好適であるが、後述の主鎖の構造によっては、低極性な末端基でも充分な性能が発現されることがあり、一概に規定されない。

また、主鎖の構造とは、分岐の寡多、並びにhead-to-head又はtail-to-tail構造の寡多を意味し、これらの乱れた構造が少ないほうが本発明に好適な重合体である。かかる重合体は、以下に述べるような点に留意して、マイルドな条件で重合を行なうことで、得ることができる。

head-to-head又はtail-to-tail構造は、重合時の生長反応において、反応部位の選択性が下がるために生じるものであるから、選択性の乱れを抑制するために重合時の温度を下げるなど、本発明に好適な重合体を得るうえで望ましい。このとき、比較的低い温度で重合させるという観点から、レドックス法による重合を行なうことも有効である。なお、レドックス法による重合としては、COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE, Volume 3

Chain Polymerization Part 1, 123-139頁、PERGAMON PRESS社、1989年または特公平2-24283号公報に記載の方法に基づいて行なうことができる。

分岐は主鎖のα水素がラジカルによって引き抜かれることによって生じるものであるため、ラジカルの活性を抑制することが、本発明に好適な重合体を得るために重要である。具体的には、重合時の温度を下げることや開始剤濃度を下げることが望ましい。重合温度を下げるという観点から、ここでも、レドックス法による重合を行なうことが有効である。開始剤濃度は、全体についてだけでなく局

所的にも高くなりすぎることの無いように、滴下は低濃度で行なう、攪拌を充分に行なう等の点に注意し、また、反応のいずれの段階においても一時的に開始剤濃度が高くなりすぎることの無いように配慮してプロセス設計を行なうことが望ましい。ラジカル濃度を上げないという観点から、温度についても、開始剤濃度同様に局所的ないし一時的な上昇を起こさないような攪拌方法やプロセスをとることが望ましい。また、開始剤の種類としては、 $\alpha$ 水素引き抜き能が低いという観点から、過硫酸塩よりもアゾ系開始剤のほうが好ましい。

また、開始剤濃度を下げるにより分子量が目標よりも大きくなる場合には、連鎖移動剤の併用が有効である。連鎖移動剤としては、亜硫酸、次亜リン酸、亜リン酸、メルカプタン系連鎖移動剤などが挙げられる。

実際に得られたアクリル酸系重合体の分岐の寡多は以下の方法により測定することが出来る。

分岐度測定法：トリプル検出器（示差屈折、粘度、光散乱）を備えたGPCの測定を行ない、ジムストックマイヤー法より算出する。以下、手順を詳説する。なお、ジムストックマイヤー法としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（丸善、1976年）159～161頁、武内次夫、森定雄著、に記載の方法が挙げられる。

### 1. GPC条件

装置：Viscotek社製 Model 300 TDA

カラム：東ソー製 TSKgel G (4000, 2500) PWx1、温度：35°C、移動相：0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 10% CH<sub>3</sub>CN、流速：0.8 mL/分

2. 装置の較正：標準ポリエチレンオキサイド（Viscotek社製 PolyCAL（商標）PEO 50K）の1.5 mg/mL溶液（溶媒は前述の移動相のものと同じ）をGPCに0.2 mL注入し、得られたクロマトグラムから、

溶媒の屈折率は 1.33、重量平均分子量は 51500、固有粘度は 0.621 (単位は  $10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $\text{dn}/\text{dc}$  (屈折率增加) は 0.132 として装置定数を算出する。

3. 重合体濃度が  $3 \text{ mg}/\text{mL}$  である試料溶液 (溶媒は前述の移動相)  $0.2 \text{ mL}$  を注入し、得られたクロマトグラムから試料の重量平均分子量 ( $M_{w_b}$ )、固有粘度 ( $[\eta]_b$ ) を求める。但し、試料濃度は、試料の  $\text{dn}/\text{dc}$  を 0.148 として再計算する。

4. 直鎖高分子の粘度定数  $\alpha$ 、K をそれぞれ  $0.847$ 、 $6.84 \times 10^{-5}$  とし、試料に対応する  $[\eta]_1$  (直鎖高分子の固有粘度) を下式より算出する。

$$[\eta]_1 = K \cdot (M_{w_b})^\alpha$$

なお、直鎖高分子の粘度定数は、後述の実験例 1 のポリマーを直鎖であると仮定し、実験例 1 のポリマーから算出した値である。

5. 以下の式に従い、分岐高分子の分岐パラメーター ( $g_n$ ) を算出し、ランダム分岐高分子の収縮因子 ( $g_{s,3}$ ) を求める。

$$g_n = [\eta]_b / [\eta]_1$$

$$g_{s,3} = g_n^{0.75}$$

6. 重量平均分岐点数 ( $B_n$ ) を次式により求める。

$$g_{s,3} = \frac{6}{B_n} \left[ \frac{(1/2)}{(2+B_n)^{1/2}} \frac{(2+B_n)^{1/2}}{B_n^{1/2}} - 1 \right] \frac{(2+B_n)^{1/2} + B_n^{1/2}}{(2+B_n)^{1/2} - B_n^{1/2}} - 1$$

7. 分岐度 ( $\lambda$ ) を次式により求める。但し、R は  $47000$  (=モノマー分子量  $\div 2 \times 1000$ ) とした。これにより、 $\lambda$  は主鎖中の炭素原子 1000 個当たりの重量平均分岐点数となる。

$$\lambda = R \cdot B_n / M_{w_b}$$

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の上記測定法による分岐度（ $\lambda$ ）の好ましい値は9以下であり、より好ましくは5以下、更に好ましくは2.5以下である。

分散能測定（3）：先ず、71.2 mg CaCO<sub>3</sub> / Lの硬度（塩化カルシウムを使用）、pH 1.0に調整した0.02 M NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH緩衝液を用いて、5.0 × 10<sup>-4</sup>重量%のアクリル酸系重合体の水溶液を調製する。次に、該水溶液50 mLを50 mLの振とう管（沈降管）に入れ、150メッシュ（100  $\mu$ m）バスの園芸用鹿沼赤玉土（例えば、坂本商店製）0.05 gを添加する。30秒間激しく振とうした後、5分間の超音波照射を行う。振とう管（沈降管）を25°Cの環境下で2時間静置後、液面から3 cm下の場所から上澄み液を採取し、分光光度計を用いて575 nmの波長における吸光度を測定することによって濁度を評価し、その値をもって泥粒子の分散性能とする。従って、この吸光度の測定値が大きい程、泥粒子の分散性能が高いことを示す。

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましい泥粒子の分散性能は、0.5以上であるが、洗濯衣料から泥粒子汚れを引き離して、洗濯浴中に均一に分散させ泥粒子が洗濯衣料に再付着するのを防ぐ観点から、より好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上、最も好ましくは0.8以上である。

捕捉能測定（4）：先ず、0.1 M-NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH緩衝液（pH 1.0）を用いて標準カルシウムイオン電極を備えたイオンアナライザー（オリオン社製、model 920A）を用いて標準カルシウムイオン溶液の電位を測定し、第3図の如きカルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線を作成する。次に100 mLメスフラスコに0.1 gのアクリル酸系重合体（固体分換算）を秤量し、上記緩衝溶液でメスアップする。これに20000 ppm (CaCO<sub>3</sub>換算) に相当するCaCl<sub>2</sub>溶液 (pH 1.0) をビュレットから滴下する

(ブランクも測定する)。滴下は  $\text{CaCl}_2$  溶液を 0. 1 ~ 0. 2 ml ずつ加えて行い、その時の電位を読み取り、第3図の検量線よりカルシウムイオン濃度を求める。第4図中のサンプルの滴下量 A におけるカルシウムイオン濃度がサンプルのカルシウムイオン捕捉能となる。

カルシウムイオン捕捉能は、界面活性剤の活性を低下させる水中のカルシウムイオンをアクリル酸系重合体がどれだけ捕捉するかを示したものである。そして、該カルシウムイオン捕捉能が高いものを用いるほど、担持用顆粒群は、界面活性剤の活性低下を抑制する優れたビルダー能を有するものとなる。

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましいカルシウムイオン捕捉能は、160 mg  $\text{CaCO}_3$  / g 以上であるが、洗濯浴中に存在するカルシウムイオンをより多く捕捉することによって更に高い洗浄性能を発現させる観点から、より好ましくは 180 mg  $\text{CaCO}_3$  / g 以上、更に好ましくは 190 mg  $\text{CaCO}_3$  / g 以上、最も好ましくは 200 mg  $\text{CaCO}_3$  / g 以上である。

安定度定数測定 (5) : 以下に示す測定条件で得られる数値を下記の式に代入して求める。

① 0. 001 mol / L、0. 002 mol / L、0. 003 mol / L、0. 004 mol / L、0. 005 mol / L、0. 006 mol / L、0. 007 mol / L、0. 008 mol / L、0. 009 mol / L、0. 01 mol / L の各濃度のカルシウムイオン溶液を 0. 1 M- $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  緩衝液 (pH 10) を用いて調製し ( $\text{CaCl}_2$  使用)、100 ml ピーカーへ 50 g 投入する。

② アクリル酸系重合体 50 mg (固形分換算) を投入する。

③ pH を 10 に調整する。

④ カルシウムイオン電極安定化剤として塩化ナトリウム 0. 15 g を加える。

⑤ カルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオン濃度を測定する。

遊離のカルシウムイオン濃度	: [Ca]
固定化されたカルシウムイオン濃度	: [CaS]
遊離のキレートサイト	: [S]
キレートサイト数	: [SO]
安定度定数	: $\log K$ とすると、

$[Ca] \times [S] / [CaS] = 1 / K$ 、  $[S] = [SO] - [CaS]$  となる。従って、  $[Ca] / [CaS] = 1 / ([SO] \times [Ca]) + 1 / [SO] \times 1 / K$  となる。従って、  $[Ca] / [CaS]$  を縦軸に、  $[Ca]$  を横軸にプロットし、傾きと切片から、  $[SO]$ 、  $K$ 、  $\log K$  を計算によって求める。

カルシウムイオンに対する安定度定数は、洗濯水中のカルシウムイオン濃度を低下せしめる度合いを示すものであり、又、洗濯衣料に付着した汚れ等に存在するカルシウムイオンを引き抜く度合いを示したものである。そして、該安定度定数が高いアクリル酸系重合体を用いるほど、洗濯衣料に付着した汚れから強くカルシウムイオンを引き抜くことができ、汚れが除去され易い状態となる。このようにカルシウムイオンに対する安定度定数が高いアクリル酸系重合体を用いるほど、担持用顆粒群は優れたビルダー能を有するものとなる。

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましいカルシウムイオンに対する安定度定数は、2.6以上であるが、洗濯浴中に存在するカルシウムイオンをより多く捕捉することによって更に高い洗浄性能を発現させる観点から、より好ましくは2.7以上、更に好ましくは2.8以上、中でも好ましくは2.9以上、最も好ましくは3.0以上である。

尚、本発明の界面活性剤担持用顆粒の内部構造は、担持用顆粒群の細孔容積分布として水銀ポロシメーターを用いて確認することができる。水銀ポロシメーター（例えば、島津製作所（株）製「ポアサイザ9320」）で測定される担持用顆粒内部の細孔径あたりの細孔容積の分布（以下、細孔容積分布という）において、細孔容積がより大きければ、液状組成物の担持容量は多くなり、そして、細孔径

はより小さい方が、毛管現象により一旦吸収した液状組成物を保持する能力（担持力）は高くなる。従って、細孔容積がより大きく且つ細孔径がより小さい場合に、界面活性剤の担持能が高くなり、多くの液状組成物を担持すると共に液状組成物のシミ出しを抑制することができる。従って液状組成物を担持するのに適した本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、細孔容積分布のモード径（得られる細孔容積分布中、最大の細孔容積を有する細孔径）が1.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1.3  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく1.1  $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、1.0  $\mu\text{m}$ 以下が中でも好ましく、その中でも0.9  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.8  $\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群の細孔容積に関しては、細孔径0.01～3.0  $\mu\text{m}$ の細孔容積が0.3 mL/g以上であることが好ましく、細孔径0.01～2.5  $\mu\text{m}$ の細孔容積が0.3 mL/g以上であることがより好ましく、細孔径0.01～2.0  $\mu\text{m}$ の細孔容積が0.3 mL/g以上であることが更に好ましく、細孔径0.01～1.5  $\mu\text{m}$ の細孔容積が0.3 mL/g以上であることが中でも好ましく、細孔径0.01～1.0  $\mu\text{m}$ の細孔容積が0.3 mL/g以上であることが特に好ましい。

又、担持用顆粒群の細孔径が小さくなり程、即ち粒子内部の結晶が微細化されて結晶同士の接触点が増加する程、顆粒の強度を高めることができることを見出した。担持用顆粒群の好ましい顆粒強度は、該顆粒群に液状界面活性剤組成物を添加する際に顆粒が崩壊して担持容量を減じてしまうこと防止する観点から、15 MPa以上、好ましくは20 MPa以上、より好ましくは25 MPa以上、更に好ましくは30 MPa以上であり、担持用顆粒群の担持容量を確保する観点から、好ましくは、100 MPa以下、より好ましくは80 MPa以下、更に好ましくは70 MPa以下、最も好ましくは60 MPa以下である。

また、アクリル酸系重合体を合成する際に用いるアクリル酸単量体原料に重合禁止剤として一般に用いられているキノン類、例えばp-メトキシフェノール（以下メトキノンともいう）が調製液に含有されると噴霧乾燥によって得られる界

面活性剤担持用顆粒群の桃色化して色相が劣化する場合がある。調製液を噴霧乾燥することによって得られる界面活性剤担持用顆粒群の色相を良くする観点から、アクリル酸系重合体を調製液に配合する際のキノン類含有量を低減しておくことが好ましい。即ち、アクリル酸系重合体はキノン類含有量が 6 ppm 以下である水溶液の形態であることが好ましく、より好ましくは 4 ppm 以下、更に好ましくは 2 ppm 以下、最も好ましくはキノン類を実質的に含まない (1 ppm 未満) 水溶液の形態であることが好ましい。

キノン類を低減する方法としては、アクリル酸系重合体を合成する際のアクリル酸単量体原料中のキノン類含有量を低減することが挙げられる。また、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤をアクリル酸系重合体水溶液に添加することによってアクリル酸系重合体水溶液に含まれるキノン類を酸化する等の処理を施すことが挙げられる。好ましい酸化方法としては、pH を 10 以上とし、キノン類の等モル以上の過酸化水素で処理することが挙げられる。このとき添加する酸化剤やその効果を向上させる助剤 (水酸化ナトリウム水溶液) の添加方法としては連続的またはバッチ的添加のいずれでも良い。

尚、キノン類の検出方法について、以下にメトキノンについて例示する。

アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン量は、以下の測定条件による高速液体クロマトグラフィーによって定量する。

#### 測定条件

カラム : ODS 系カラム (例えば、東ソー製 TSK-GEL ODS-80T S (4.6 mm  $\phi$   $\times$  250 mm))

溶離液 : 0.02M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / アセトニトリル = 80 / 20 (vol / vol) (リン酸により pH を 2.5 に調整)

測定 : UV (210 nm)

カラム温度 : 30 °C

流速 : 1.0 ml / min

試料 : ポリマー水溶液(40%)をイオン交換水または溶離液にて100倍に希釈し、この試料をそのまま測定する。

### 3. 界面活性剤担持用顆粒群の組成

本発明の担持用顆粒群は、水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体、水溶性塩類である炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する。アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムは、液状界面活性剤組成物に対する担持サイトを形成するのに重要である。又、アクリル酸系重合体は、顆粒に強度を付与する作用を有する。

本発明の担持用顆粒群に用いられるアクリル酸系重合体は、アクリル酸及び／又はその塩を単量体成分として含む重合反応によって得られる単独重合体及び／又は共重合体である。該アクリル酸系重合体は、重量平均分子量、光散乱による半減粒径、800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率、さらに要すれば泥粒子の分散性能、カルシウムイオン捕捉能及びカルシウムイオンに対する安定度定数が前述に規定した範囲のものであれば良い。ここで、アクリル酸系重合体に含まれるアクリル酸及び／又はその塩以外の単量体成分としては、メタクリル酸、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等に代表される不飽和モノカルボン酸及びそれらの塩、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸等に代表される不飽和多価カルボン酸及びそれらの塩、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸等に代表される不飽和スルホン酸及びそれらの塩等で例示される水溶性エチレン性不飽和単量体成分であれば良い。アクリル酸系重合体には、アクリル酸及びその塩以外に該水溶性エチレン性不飽和単量体成分の1種類又は2種類以上を含むことができる。

尚、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するバーケタイトの結晶に作用して該バーケタイトの結晶をより微細なものに調整する観点から、アクリル酸系重合体としては、アクリル酸及び／又はその塩以外の単量体成分の量がア

クリル酸及び／又はその塩の量に対してモル比で1／2.5以下であるものが好ましく、より好ましくは1／3以下、更に好ましくは1／5以下、その中でも好ましくは1／10以下、最も好ましくは実質的にアクリル酸及び／又はその塩からなるものである。

又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群におけるアクリル酸系重合体の含有率は、5～30重量%が好ましく、6～28重量%がより好ましく、7～26重量%が更に好ましく、8～24重量%が特に好ましく、10～22重量%が最も好ましい。この範囲にすることによって、液状組成物に対する担持能が高く且つ顆粒強度が満足なものとなる。

又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群には、アクリル酸系重合体と共に該重合体以外の水溶性ポリマーを含有することができる。アクリル酸系重合体以外のカルボン酸系ポリマーが挙げられ、例えば、ポリグリオキシル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも金属イオン封鎖能、分散能及び再汚染防止能を有するものとして用いることができる。

その他にポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）等があげられる、PVPは、色移り防止剤として好ましく、又分子量1千～2万程度のPEG及びPPGは、粉末洗剤が含水して生じるペースト粘度特性を改善することから好ましい。

本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、水溶性塩類である炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する。炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムは、該担持用顆粒群における液状組成物に対する担持サイトを形成する基剤となるものであり、調製液の調製工程及び該調製液を噴霧乾燥する工程において析出する炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの複塩であるバーケイトの大きさ及び形状が該担持用顆粒群の担持能を高めるうえで重要である。即ち、担持用顆粒群の担持能を向上す

るためには、アクリル酸系重合体の作用を受けた微細且つ針状であるバーケタイトを担持用顆粒の内部に数多く生成させることが好ましい。この観点から、界面活性剤担持用顆粒群中における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で 1/9～1/1～1/2 であることが好ましく、より好ましくは 1/7～1/1～1/1、更に好ましくは 1/5～1/1～2/1、その中でも好ましくは 1/3～1/1～3/1、最も好ましくは 1/1～1/4～4/1 である。又、担持用顆粒群中にバーケタイトを効率よく生成させる観点から、界面活性剤担持用顆粒群における炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの含有比率は、重量比で 1/10～1/10～1 であることが好ましく。より好ましくは 1/8～8/1、更に好ましくは 1/6～6/1、その中でも好ましくは 1/4～4/1、その中でもより好ましくは 1/3～3/1、最も好ましくは 1/2～2/1 である。

本発明の界面活性剤担持用顆粒群に含有できるその他の水溶性塩類としては、炭酸基、硫酸基、炭酸水素基、亜硫酸基、硫酸水素基、リン酸基等を有する水溶性無機塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩）を挙げることができる。又、アルカリ金属（例えば、ナトリウム又はカリウム）及びアルカリ土類金属（例えば、カルシウム又はマグネシウム）等の塩化物、臭化物、沃化物、弗化物等のハロゲン化物が挙げられる。

これらの中で、炭酸カリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸カリウムが好ましい。炭酸カリウムは洗濯液中で好適な pH 緩衝領域を示すアルカリ剤として好ましく、亜硫酸塩は水道水中に含有されている次亜塩素酸イオンを還元し、酵素や香料等の洗剤成分の次亜塩素酸イオンによる酸化劣化を防止する効果を有する。

トリポリリン酸ナトリウムも水溶性塩類として使用できる。

又、塩化ナトリウム等のハロゲン化アルカリ金属塩は、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液に対して添加した場合に自身は溶解して代わりに炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩の微細結晶を析出させる効果を有するこ

とから担持用顆粒群の担持サイトの形成に有効に作用する。更に、これらのハロゲン化アルカリ金属塩は、乾燥過程における表面被膜の形成を部分的に抑制する作用も兼ね備えており、担持用顆粒群の液状組成物の担持速度を高める作用も有していることから特に重要である。

本発明の界面活性剤担持用顆粒群に含むことのできる水溶性塩類としては、低分子量の水溶性有機酸塩類が挙げられ、例えば、クエン酸塩、フマル酸塩等のカルボン酸塩が挙げられる。又、洗浄力の点から、メチルイミノジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩等が好ましいものとして挙げられる。

界面活性剤担持用顆粒群における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含めた水溶性塩類の合計含有量は、20～95重量%が好ましく、25～90重量%がより好ましく、30～85重量%が更に好ましく、35～80重量%が中でも好ましく、40～75重量%が最も好ましい。これらの範囲内であれば、担持用顆粒は顆粒強度が十分高いものとなり、又、洗剤粒子群の溶解性の点でも好ましい。

又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群には水不溶性物質を含有することができる。水不溶性物質としては、結晶性アルミノ珪酸塩、非晶質アルミノ珪酸塩、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等を用いることができ、液状界面活性剤組成物の担持への寄与及び未溶解残留物の発生を促さない理由等から、結晶性アルミノ珪酸塩及び非晶質アルミノ珪酸塩が好ましい。又、該アルミノ珪酸塩の平均粒径は、0.1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5～5  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

結晶性アルミノ珪酸塩として好適なものは、A型ゼオライト（例えば、商品名：「トヨビルダー」；東ソー（株）製、商品名：「合成ゼオライト」；日本ビル

ダー（株）製、商品名：「VALFOR 100」；PQ CHEMICALS（Thailand）Ltd、商品名：「VEGOBOND」；CONDEA社製、商品名：「ZEOBUILDER」；ZEOBUILDER Ltd、商品名：「VEGOBOND A」；OMAN CHEMICAL INDUSTRIES Ltd、商品名：「Zeolite」；THAI SILICATE CHEMICALS Ltd）であり、金属イオン封鎖能及び経済性の点でも好ましい。ここで、A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は40～50mL/100gであることが好ましい。その他、P型（例えば商品名「Doucill A24」や「ZSE064」等；Crossfield社製；吸油能60～150mL/100g）やX型（例えば商品名：「Wessalith XD」；Degussa社製；吸油能80～100mL/100g）が挙げられる。国際公開9842622号記載のハイブリッドゼオライトも好適な結晶性アルミノ珪酸塩として挙げられる。

又、金属イオン封鎖能は低いが、高い吸油能を有する非晶質アルミノ珪酸塩や非晶質シリカ等も水不溶性物質として用いることが出来る。例えば特開昭62-191417号公報第2頁右下欄第19行～第5頁左上欄第17行（特に初期温度は15～60℃の範囲が好ましい。）、特開昭62-191419号公報第2頁右下欄第20行～第5頁左下欄第11行（特に吸油量は170mL/100gが好ましい。）に記載の非晶質アルミノ珪酸塩や、特開平9-132794号公報第17欄第46行～第18欄第38行、特開平7-10526号公報第3欄第3行～第5欄第9行、特開平6-227811号公報第2欄第15行～第5欄第2行、特開平8-119622号公報第2欄第18行～第3欄第47行に記載されている非晶質アルミノ珪酸塩（吸油能285mL/100g）等を挙げることが出来る。例えば、「トクシールNR」（徳山ソーダ（株）製：吸油能210～270mL/100g）、「フローライト」（同：吸油能400～600mL/100g）、「TIXOLEX 25」（韓亜化学社製：吸油能220～270m

L／100g)、「サイロピュア」(富士ディビソン(株)製:吸油能240～280mL／100g)等の吸油担体を用いることが出来る。特に吸油担体としては特開平6-179899号公報第12欄第12行～第13欄第1行、第17欄第34行～第19欄第17行に記載のものが好適である。

水不溶性物質は、単独成分又は複数成分から構成されていても良い。

水不溶性物質を含有させる場合の担持用顆粒群中のその含有量は、49重量%以下が好ましく、45重量%以下がより好ましく、40重量%以下が更に好ましく、35重量%以下が中でも好ましく、30重量%以下が最も好ましい。この範囲であれば、顆粒強度や溶解性に優れる界面活性剤担持用顆粒群が得られる。

その他の成分として担持用顆粒群には、界面活性剤の配合も可能であるが、界面活性剤を含有してなる調製液を噴霧乾燥して担持用顆粒群を製造する場合、得られる担持用顆粒の表面に被膜が形成される傾向があるため、結果として担持用顆粒群の液状界面活性剤組成物に対する吸収速度が低下する傾向がある。したがって、かかる観点からは、担持用顆粒群中の界面活性剤含有量はより少ない方が好ましく、むしろ界面活性剤を存在させない方が好ましい。以上のことから、界面活性剤の担持用顆粒群中の含有量は0～5重量%が好ましく、0～3重量%がより好ましく、0～2重量%が更に好ましく、0～1重量%が中でも好ましく、その中でも実質的に含有しないことが最も好ましい。

界面活性剤の例としては、後述の担持用顆粒群に担持させる液状界面活性剤組成物と同じものを用いることができる。

尚、非晶質珪酸塩は、担持用顆粒群の顆粒強度を高める作用を有するが、担持用顆粒群に含まれる水不溶性物質としてアルミノ珪酸塩を使用した場合、非晶質珪酸塩が担持用顆粒群を作製するための調製液に配合されると経時的に水に難溶化する凝集塊を形成することから、本発明の担持用顆粒群には実質的に含まれないことが好ましい。又、結晶性珪酸塩も調製液に溶解して非晶質化することから非晶質珪酸塩と同様に調製液に配合しないことが好ましい。又、アルミノ珪

酸塩を使用しない場合においても該珪酸塩を調製液に配合すると噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の溶解速度が低下する傾向を示すことから、調製液に含有される珪酸塩は、担持用顆粒群に含有される珪酸塩を除く水溶性塩類に対して 10 重量%以下とするのが好ましく、より好ましくは 5 重量%以下、更に好ましくは 3 重量%以下、中でも好ましくは 2 重量%以下、その中でも好ましくは 1 重量%以下、最も好ましくは実質的に含まないことである。

又、担持用顆粒群中には、蛍光染料、顔料、染料、酵素等の補助成分を含むことができる。該補助成分の含有量は担持用顆粒群中の 10 重量%以下が好ましく、より好ましくは 5 重量%以下、特に好ましくは 2 重量%以下である。

#### 4. 界面活性剤担持用顆粒群の製造方法

本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、以下に記す工程 (a) 及び工程 (b) を含む製法により調製することが出来る。

工程 (a) : 第 1 工程としてアクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を調製する工程。

工程 (b) : 工程 (a) の調製液を噴霧乾燥する工程。

工程 (b) は工程 (a) で得られた調製液を乾燥して界面活性剤担持用顆粒群を得る工程である。該乾燥の方法に関しては、あらゆる乾燥方法、例えば凍結乾燥、減圧乾燥等を用いることができるが、より微細なバーケタイトを析出させて液状組成物の担持のために有効に作用させる観点から、調製液を瞬間乾燥することが好ましく、特に好ましい乾燥法は噴霧乾燥法である。噴霧乾燥塔は向流塔、並流塔の何れの形態も使用可能であるが、生産性の点から向流塔が好ましい。又、噴霧乾燥塔の熱源としてパルス燃焼機を用いたパルス衝撃波乾燥機も好ましい乾燥装置の一つとして例示される。パルス衝撃波乾燥機では調製液の液滴が衝撃波を伴った高温の燃焼ガス中で乾燥されるために、液滴の乾燥速度が速くなる。パルス衝撃波乾燥機の一例としてパルコン（大阪富士工業（株）製）がある。

工程（a）について以下に詳述する。

#### 4-1. 調製液における微細バーケタイトの生成、添加及び粉碎による微細化

工程（a）は、アクリル酸系重合体と炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を調製する工程であるが、噴霧乾燥工程で微細なバーケタイトをより多く析出させることによって界面活性剤担持用顆粒群の担持能を更に向上させる観点から、以下に述べる微細バーケタイト析出工程（I）～（III）の工程の少なくとも一つ以上及び／又は微細バーケタイトを調製液に添加する工程（IV）及び／又は調製液中のバーケタイトを粉碎する工程（V）を工程（a）に含むことが好ましい。ここで、工程（I）～（III）は、調製液に溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから微細バーケタイトを析出させる工程である。該工程で析出するバーケタイトは、調製液の液相より生成し、且つアクリル酸系重合体の作用を受けた微粒子である。また、工程（IV）は、微細なバーケタイトを調製液に添加することによって微細バーケタイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させるものである。また、工程（V）は、調製液中で粗大バーケタイト、例えば炭酸ナトリウム粒子を核として生成したバーケタイト等を粉碎によって微細化或いは微細バーケタイトを更に微細化するものである。

工程（I）～（V）を施す前の調製液は公知の方法により調製されるものであり、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、配合した炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが調製液において完全に溶解しない場合には、バーケタイトを効率よく生成させる観点から、炭酸ナトリウムを配合する前に硫酸ナトリウムを配合することが好ましい。また、後述の結晶析出剤及び微細バーケタイトを配合する場合は、該結晶析出剤をアクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの後に配合するのが好ましい。水不溶性物質を配合する場合は、バーケタイトの析出及び添加及び粉碎による調製液の粘度上昇を抑制する観点から、微細バーケタイトを析出及び添加及び粉碎させる前に水不溶性物質を配合してもよいし、該調製

液の製造効率を上げる観点から、後に配合してもよい。

工程 (a) における工程 (I) ~ (V) について述べる。

#### 4-1-1. 工程 (I) 結晶析出剤による析出

微細バーケイトを調製液中に析出させる方法について検討した結果、結晶析出剤によって析出させる方法を見出した。即ち、調製液の溶液に溶け込み微細バーケイトを析出させる効果を有する結晶析出剤を調製液に添加することによって、調製液に溶解していた炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから微細バーケイトを析出させることができる。結晶析出剤による析出法について更に詳述する。

結晶析出剤とは、該析出剤を添加する前の調製液に含有される炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウム以外の物質であって、調製液に添加することによってバーケイトを析出させる効果を持つ物質である。

先ず、結晶析出剤が水溶性物質である場合について、結晶析出剤を添加する前の調製液が炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する場合、結晶析出剤は、該析出剤が添加された温度において、その溶解強度が炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩であるバーケイトの溶解強度よりも大きいものである。ここでいう溶解強度とは、溶解のし易さを意味する。結晶析出剤として用いることのできる物質は次のような方法で求められる。例えば、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する飽和溶液に塩化ナトリウムを添加すると、塩化ナトリウムが溶解して、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩であるバーケイトの微細な針状結晶が凝集することなく析出する。この場合、塩化ナトリウムは、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液に対する好ましい結晶析出剤である。

結晶析出剤によって調製液に析出するバーケイトは微細なものである。調製液に析出した該結晶の大きさについては、前述したインライン式粒体液滴モニタリングシステム（LASENTEC 製「TSUB-TEC M100」）を用いることで測定できる。

又、結晶析出剤による微細結晶析出効果は、該インライン式粒体液滴モニタリ

ングシステムによって該析出剤を添加した後に見られる経時的な粒子数の増加として確認することができる。

結晶析出剤の微細結晶析出効果の確認方法について例示する。

先ず、下記の方法によって硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを共に含む飽和溶液を調製する。調製液の調製温度に調整したイオン交換水 1500 g に硫酸ナトリウム（無水中性芒硝、四国化成（株）製）を 400 g 加え、調製液の調製温度とした恒温槽にて 20 分間十分に攪拌して溶解させる。更に炭酸ナトリウム（デンス灰、セントラル硝子（株）製）を 400 g 加え、30 分間攪拌することによって懸濁液を調製する。該懸濁液を静置した後の上澄みを回収する方法或いは該懸濁液をろ過する方法によって硫酸ナトリウム／炭酸ナトリウムの飽和溶液を調製する。尚、ここでの調製液の調製温度とは、30～80°C の温度範囲のいずれかの温度をいう。

1 L のステンレススピーカーに上記いずれかの方法で調製した硫酸ナトリウム／炭酸ナトリウム飽和溶液 1000 g を秤採り、スラリー等の調製温度とした恒温槽にて 2 × 4 cm の 3 枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を 200 r / m i n の速度で回転させて攪拌する。供試サンプル 100 g を 30 秒以内で添加して 60 分間攪拌を続ける。60 分後にバーケイトの結晶が析出した場合、該供試サンプルは、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムに対する結晶析出剤である。尚、析出物は、X 線回折、元素分析等の分析を行うことで同定する。

結晶析出剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの塩化物、臭化物、沃化物、弗化物等のハロゲン化物のような溶解強度の高い塩類があげられる。又、エタノール、メタノール、アセトン等の水と相溶する溶剤や、水不溶解性物質の中で（無水）ゼオライト等の水和力の大きい物質も結晶析出剤として挙げられる。

溶解強度の観点からは、臭化物、沃化物が好ましいが、洗剤粒子群の保存安定性等の観点からは、塩化物が好ましく、又洗浄性能に与える影響から、アルカリ金属塩が好ましい。中でも経済的見地から塩化ナトリウムが特に好ましい。

尚、結晶析出剤の界面活性剤担持用顆粒群中の含有量は、十分な結晶析出効果

を発現させる観点及び洗剤組成物とした時の洗浄性能を維持する観点から、0.2～3.5重量%が好ましく、0.5～3.0重量%がより好ましく、1～2.5重量%が更に好ましく、1.5～2.0重量%が中でも好ましく、2～1.5重量%が特に好ましい。

又、水溶性の結晶析出剤の調製液への溶解率は、調製液の溶液部分により多く溶け込むことによってより多数の析出物を発生させて噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の液状組成物に対する担持サイトをより好ましい構造とする観点から、高い方が好ましい。結晶析出剤の溶解率は、好ましくは7.5重量%以上、より好ましくは8.0重量%以上、更に好ましくは8.5重量%以上、中でも好ましくは9.0重量%以上、その中でも好ましくは9.5重量%以上、最も好ましくは完全に溶解することである。

調製液における結晶析出剤の溶解率は公知の分析手法を組み合わせることによって測定できる。例えば、調製液を減圧濾過し、濾液中の水分濃度 $P_1$ （%）を遠赤外線ヒータ式水分計（島津製作所（株）製）等で測定する。更に濾液中の結晶析出剤濃度 $S_1$ （%）をイオンクロマトグラフィー等で求める。調製液の水分量を $Q_1$ （%）とし、調製液における結晶析出剤の含有率を $T_1$ （%）とすると、次式によって結晶析出剤の溶解率が算出される。但し、算出される上記溶解率が100%を超える場合は、溶解率は100%とする。

$$\text{溶解率（%）} = (100 \times S_1 \times Q_1) / (P_1 \times T_1) \quad (1)$$

又、調製液への炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの配合手順に関しては、硫酸ナトリウムを十分に溶解させた後に炭酸ナトリウムを添加するのが担持用顆粒群の担持能を高める観点から好ましい。

調製液の水分量は、炭酸ナトリウム粒子を核として生成する平均粒径4.0 $\mu\text{m}$ 以上の粗大バーケイト粒子を低減すると共に結晶析出剤の効果を十分に発現させる観点から、より好ましくは3.5～6.5重量%、4.0～6.0重量%が最も好ましい。又、調製液の温度に関しては、水溶性塩類の溶解量及びポンプ送液性の点で好ましくは3.0～8.0°Cであり、さらに好ましくは3.5～7.5°Cである。

調製液の調製方法としては、例えば、最初に配合水の全て又は殆ど全てを混合

槽に加え、好ましくは水温が設定温度にほぼ到達した後に、他の成分を逐次添加する。好ましい添加順序としては、最初に液状成分並びに硫酸ナトリウム及び炭酸ナトリウム等を添加する。又、ゼオライト等の水不溶性物質及び染料等の少量の補助成分も添加できる。ただし、調製液の溶液部分が飽和している状態或いは結晶析出剤が溶解した時点で溶液部分が飽和する状態とした後に結晶析出剤を添加する。水不溶性物質は結晶析出剤の前に添加しても、後に添加しても、前と後に分割して添加しても構わない。最終的に均質な調製液を得るために、調製液に全成分を添加した後に、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上、更に好ましくは30分以上混合する。

#### 4-1-2. 工程 (II) 調製液の濃縮による析出

微細バーケイトを析出させる方法について検討した結果、調製液を濃縮することによって析出させる方法を見出した。即ち、アクリル酸系重合体の存在下で溶解状態にある炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから濃縮によってバーケイトを析出させる操作を行うことによって調製液に微細な該結晶を多数発生させることができる。調製液の濃縮による析出法について更に詳述する。

先ず、濃縮する前の調製液は公知の方法により調製すれば良く、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが完全に溶解しない場合には、炭酸ナトリウムの前に硫酸ナトリウムを配合するのが好ましい。前述した結晶析出剤を配合する場合は、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを配合した後に配合するのが好ましく、調製液の濃縮操作の後に配合してもよい。又、水不溶性物質を配合する場合は調製液の濃縮前に配合しても良く、濃縮後に配合してもよい。

濃縮前の調製液（但し、結晶析出剤を配合する場合はその配合前の調製液）に存在している粗大バーケイトの量が少ないほど、噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の担持能は高くなる。従って、該濃縮前の調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は50～100重量%が好ましく、70～1

00重量%がより好ましく、90～100重量%が特に好ましい。溶解率が100重量%に満たない場合には、後述の湿式粉碎機等を用いて該調製液を粉碎して未溶解物を微細化することも好ましい態様である。調製液の湿式粉碎は濃縮スラリーに対して行っても構わない。尚、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は以下の方法によって測定される。

調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有率 $T_2$  (%) をイオンクロマトグラフィー等によって求める。又、調製液を減圧濾過し、濾液中の水分濃度 $P_2$  (%) を遠赤外線ヒータ式水分計（島津製作所（株）製）等で測定する。更に濾液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計濃度 $S_2$  (%) をイオンクロマトグラフィー等で求める。調製液の水分量を $Q_2$  (%) とし、調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有率を $T_2$  (%) とすると、次式によって炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率が算出される。但し、算出される上記溶解率が100%を超える場合は、溶解率は100%とする。

$$\text{溶解率} (\%) = (100 \times S_2 \times Q_2) / (P_2 \times T_2) \quad (2)$$

次に、調製液を濃縮することにより、該調製液に溶解している水溶性塩類を析出させる。濃縮のための装置としては、一般に普及している濃縮装置であればどのようなものでもよい。例えば、液が蒸発缶内部の加熱管内を沸騰しつつ上昇し、中央の濃縮液捕集管に集まって落下し自然循環する自然循環式蒸発缶や、蒸発缶と加熱缶の間を循環ポンプを用いて液を高速で循環させ、蒸発缶で水分を蒸発させる外側加熱強制循環式蒸発缶や、液を竪型加熱缶の上部から流入させ、加熱管内壁を均一な液膜となって流下する間に蒸発濃縮が行われる薄膜流下式蒸発缶があり、これらは単独で用いてもよいし多重効用化してもよい。減圧した蒸発缶中に沸点以上に加熱した液を射出することにより水分を蒸発させるフラッシュ型蒸発装置も有効である。

本発明で用いる調製液は濃縮に伴って水溶性塩類の結晶を生じさせるため、スケールが濃縮装置内に付着しやすい。そのため、付着したスケールを除去できる機能を有した濃縮装置やスケールが付着し難い構造の濃縮装置を用いることがよ

り好ましい。前者の装置としては、上述した薄膜流下式蒸発缶にスケール搔き取り用の攪拌羽根を備えた装置、例えばワイプレン（神鋼パンテック（株）製）がある。後者の装置としては、プレートタイプのヒーティングエレメントを蒸発缶内部に持ち、減圧下でこのヒーティングエレメントの表面に液を流すことにより濃縮を行うロスコエバポレーター（住友重機（株）製）がある。

#### 4-1-3. 工程 (III)調製液の温度調整による析出

微細バークエイトを析出させる方法について検討した結果、調製液に溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解量が低下するように調製液の温度を変える方法を見出した。即ち、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解量が低下するように調製液の温度調整を行い、溶解状態にある炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムをアクリル酸系重合体の存在下で析出させることによって、調製液に微細なバークエイトを多数発生させることができる。調製液の温度調整による析出法について更に詳述する。

先ず、温度変化操作を行う前の調製液は公知の方法により調製すれば良く、前述した結晶析出剤を配合する場合は、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを配合した後に配合するのが好ましく、調製液の温度変化操作の後に結晶析出剤を配合してもよい。又、水不溶性物質を配合する場合は調製液等の温度変化操作前に配合しても良く、温度変化操作後に配合してもよい。又、アクリル系酸重合体の一部を該操作後の調製液に配合しても良い。それにより析出する水溶性塩類の結晶の大きさを調節することもできる。

温度変化操作前の調製液に存在している粗大なバークエイトの量が少ないほど、得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能は高くなる。従って、温度変化操作前の調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は、50～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましく、90～100重量%が特に好ましい。溶解率が100重量%に満たない場合には、後述の湿式粉碎機等を用いて該調製液を粉碎して粗大バークエイトを微細化することも好ましい態様である。調製液の湿式粉碎は温度変化操作後の調製液に対して行っても

構わない。尚、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は前述した方法によって測定される。

次に、調製液の温度を変化させることにより、溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの一部をバーケイトとして析出させる。調製液の温度を変化させる方法としては、調製液を調製する際に外部ジャケットや内部コイル等を備えた装置を使用し、これらを用いて加熱／冷却する方法等が挙げられる。

温度変化操作を行う前の調製液の温度は、該調製液に含まれる炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解率が高くなるように設定することが好ましい。

温度変化操作後の調製液の温度は、該調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解率が低くなるように設定するが、炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウムは30～40°Cで最大の溶解量を示すため、これらの原料を用いる場合は温度変化操作前の調製液を40°C程度に調整し、温度変化操作後の調製液の温度を50～70°Cに調整して行うのが好ましい。

なお、調製液の温度を変化させることに併せて調製液を例えば、フラッシュ濃縮等を行うことで、溶解している水溶性塩類の析出を促進することも好ましい様である。

#### 4-1-4. 工程(IV) 調製液への微細バーケイト粒子の添加

微細バーケイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させる方法を検討した結果、バーケイトの微粒子を調製液に添加する方法を見出した。

該微粒子を添加する前の調製液は公知の方法により調製するが、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが完全に溶解しない場合には、炭酸ナトリウムの前に硫酸ナトリウムを配合するのが好ましい。前述の結晶析出剤を配合する場合はアクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの後に該結晶析出剤を配合するのが好ましい。水不溶性物質を配合する場合は調製液にバーケイトの微粒子を添加する前に配合してもよいし、後に配合してもよい。

尚、バーケアイトの微粒子の製造法としては、市販されている該当物質を微粉碎することが考えられるが、水溶性ポリマーの存在下で微細結晶化させたものであることがより好ましい。具体的には、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムをアクリル酸系重合体と共に水に溶解させ、噴霧乾燥等により結晶化させ、これを粉碎機により微細化してバーケアイト微粒子とする。微粉碎機としてはローラーミル、ボールミル、衝撃式粉碎機等があり、ローラーミルとしてはU S Vミル（宇部興産（株）製）、M R Sミル（三菱重工（株）製）、S Hミル（I H I 製）等があり、ボールミルとしてはダイナミックミル（三井三池化工機（株）製）、バイプレーションミル（中央化工機商事（株）製）等があり、衝撃式粉碎機としてはアトマイザー、パルペライザー（いずれも不二パウダル（株）製）等がある。

又、バーケアイト微粒子は、平均粒径の小さいものほど工程（b）にて噴霧乾燥して得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能向上効果は大きくなる。この観点から、該微粒子の平均粒径は、40  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、35  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、30  $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、25  $\mu\text{m}$ 以下が中でも好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以下とすることがその中でも好ましく、15  $\mu\text{m}$ 以下とすることが更にその中でも好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以下とすることが特に好ましい。尚、該平均粒径は、下記の方法によって測定される。

1 Lのステンレススピーカーにエタノール1000 gを秤採り、20 °Cの恒温槽にて2×4 cmの3枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を200 r/minの速度で回転させて攪拌する。続いて上述した微粒子を20 g投入する。10分間測定した時点の粒度分布を前述したLASENTEC製インライン式粒度モニタリングシステム（TSUB-TEC M100）にて同様の方法で測定する。尚、メジアンコード（粒子数の積算値が50 %時の粒径）を平均粒径とする。

#### 4-1-5. 工程（V）調製液の湿式粉碎

微細バーケアイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させる方法を検討した結果、調製液を湿式粉碎する方法を見出した。該調製液を湿式粉碎する方法によって、調製液中において炭酸ナトリウム粒子を核として生成した粗大バ

一ケイトを微細化することができ、更には微細バーケイトをより微細化することができる。湿式粉碎する前の調製液は公知の方法により調製するが、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。水不溶性物質を配合する場合は調製液を湿式粉碎する前に配合してもよいし、湿式粉碎した後に配合してもよいが、水不溶性物質の凝集塊を解碎して均一に分散させる観点から湿式粉碎する前に配合する方が好ましい。例えば、水不溶性物質である結晶性アルミノ珪酸塩は、湿式粉碎の前に配合することによってカルシウム交換速度を向上することができる。

又、調製液に含まれるバーケイトは、細かく粉碎するほど工程 (b) にて噴霧乾燥して得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能向上効果は大きくなる。

調製液の湿式粉碎は、調製液中に存在するバーケイトを粉碎することによって噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群中の担持サイトの形成に該バーケイトを利用し得るものとするものである。例えば、アクリル酸系重合体及び硫酸ナトリウムに続いて炭酸ナトリウムを配合することによって、調製液にバーケイトを形成させた場合、該バーケイトは、その大部分が添加した炭酸ナトリウムの表面で形成した粗大粒子として存在する。バーケイトは、このような粗大粒子として存在すれば担持用顆粒群の担持サイトの形成に殆ど寄与し得ないが、湿式粉碎で微細化することによって担持用顆粒群における担持サイトの形成に有効に利用され、該顆粒群の担持能が向上される。

粉碎の装置については、一般に知られている湿式粉碎装置であればどのようなものでもよい。通常用いられる湿式粉碎装置としては、(i) 粉碎メディアを利用して微粉碎する形式の装置、(ii) 粉碎刃とステーターとのギャップ間で微粉碎する形式の装置がある。

(i) としては、豊型の円筒状ベッセル内のメディアを攪拌翼もしくは攪拌ディスクで攪拌しながら、ベッセル下部より処理液を供給してメディアの流動速度差によって生じる剪断力により粉碎を行い、ベッセル上部より処理液を排出する装置がある。このような装置の連続型として、サンドグラインダー（五十嵐機械製造（株）製）、ユニバーサルミル（（株）三井三池製作所製）があり、回分型

としてアクアマイザ（ホソカワミクロン（株）製）がある。同様の構造を持った横型の連続型として、ダイノーミル（WAB社製）がある。又、円筒状のローターとそれを包むような環状のケーシングからなり、ローターの下部中心から供給した処理液をメディアの高速回転力によって粉碎を行うダイヤモンドファインミル（三菱重工業（株）製）、コボール・ミル（神鋼パンテック（株）製）がある。

(i i) としては、粉碎歯を持ったロータとステータから構成され、処理液がこの隙間を通過する際、剪断力を繰り返し与えることによって粉碎するコロイド・ミル（神鋼パンテック（株）製）、トリゴナル（三井三池化工機（株）製）がある。同様の粉碎機構を持つが、ロータとステータが砥石であるグローミル（（株）グローエンジニアリング製）、マスコロイダー（増幸産業（株）製）、コランダム・ミル（神鋼パンテック（株）製）がある。又、第1タービンとステーターで剪断粗粉碎し、第2ローターとステーターで微粉碎するホモミックラインミル（特殊機化工業（株）製）がある。更に、乳化分散・均一混合・微粒化機能を兼備えた湿式乳化分散機で、高速回転する特殊形状の回転子と、それに噛み合う固定子により液にメガヘルツ単位の強力な衝撃を与え、高圧ホモジナイザー並みの分散効果を得ることができるキャビトロン（太平洋機工（株）製）がある。

## 5. 界面活性剤担持用顆粒群の物性

本発明の担持用顆粒群の嵩密度は、液状界面活性剤組成物の担持容量を確保する観点及び液状界面活性剤組成物を担持した後の嵩密度を確保する観点から、300～1000g/Lが好ましく、350～800g/Lがより好ましく、400～700g/Lが更に好ましく、450～600g/Lが特に好ましい。

又、担持用顆粒群に液状界面活性剤組成物を担持してなる洗剤粒子群を含む洗剤組成物を使用した際の粉立ち性及び溶解性の観点から担持用顆粒群の平均粒径としては、140～600μmが好ましく、160～500μmがより好ましく、180～400μmが更に好ましい。

担持用顆粒群の赤外線水分計で測定した水分量は、該顆粒群の液状界面活性剤

組成物の担持容量を多くする観点から少ない方が好ましく、好ましくは14重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは6重量%以下、最も好ましくは2%以下である。

尚、前記の嵩密度、平均粒径及び水分量は、後述の物性の測定方法に記載の方法で測定することができる。

## 6. 洗剤粒子群の組成及び物性

本発明の洗剤粒子群は、前記担持用顆粒群に界面活性剤組成物を担持させてなるものである。

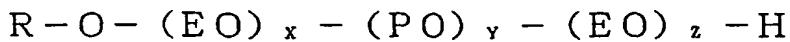
界面活性剤組成物において、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤をそれぞれ単独で用いることもできるが、両者を混合して用いるのがより好ましい。特に30°C以下に融点を有する非イオン性界面活性剤を用いる場合は、界面活性剤の融点を上昇させる作用を有する、融点45~100°C、分子量1千~3万の水溶性非イオン性有機化合物（以下、融点上昇剤という）又はこの水溶液を併用する事が好ましい。なお、本発明で用いることのできる融点上昇剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。又、両性界面活性剤や陽イオン性界面活性剤を目的に合わせ併用することもできる。又、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤を洗剤粒子群中に5~25重量%配合することによって、低温の水中における洗剤粒子群の分散性を向上する効果が発揮される。

界面活性剤組成物としては、例えば、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた1種以上を用いることができる。陰イオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はこのエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が例示される。特に炭素数10~14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10~18のアルキル硫酸塩又はアルケニルエーテル硫酸塩があげられ、対イオ

ンとしてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミンが好ましい。

更に、消泡効果を得るために脂肪酸塩を併用することができる。好ましい脂肪酸の炭素数は、12～18である。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエーテル、商標ブルロニックに代表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミンオキサイド等があげられる。中でも親水性の高いもの及び水と混和した際に生じる液晶の形成能の低い若しくは液晶を生じないものが好ましく、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルが特に好ましい。好ましくは炭素数が10～18、好ましくは12～14であり、平均付加モル数が好ましくは5～30、より好ましくは7～30、更に好ましくは9～30、特に好ましくは11～30であるアルコールのエチレンオキサイド（以下EO）付加物、その他に炭素数8～18のアルコールのEO付加物及びプロピレンオキサイド（以下PO）付加物であることが好ましい。付加順序としてはEOを付加した後にPOを付加したもの、POを付加した後にEOを付加したもの、あるいはEOとPOをランダムに付加したもの用いることができるが、特に好ましい付加順序を有するものとしては、EOを付加した後、POをブロック付加し、更にEOをブロック付加した一般式：



〔式中、Rは炭素数8～18の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、X、Y及びZはそれぞれ平均付加モル数を表す。〕

で表されるものであり、その中でも最も好ましい平均付加モル数の関係に関しては、 $X > 0$ 、 $Z > 0$ 、 $X + Y + Z = 6 \sim 14$ であり、 $X + Z = 5 \sim 12$ であり、 $Y = 1 \sim 4$ である。

陽イオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4アンモニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボベタイン型のもの、スルホベタイン型のもの等が例示される。

陰イオン性界面活性剤の配合量は、非イオン性界面活性剤100重量部に対し0～300重量部が好ましく、更に好ましくは20～200重量部、特に好ましくは30～180重量部である。非イオン性界面活性剤の融点上昇剤の配合量は、非イオン性界面活性剤100重量部に対し1～100重量部が好ましく、更に好ましくは5～50重量部である。この範囲において、界面活性剤組成物は、該組成物の流動点以上の温度で該組成物の粘度が10Pa・s以下、好ましくは5Pa・s以下、特に好ましくは2Pa・s以下となる温度域を有し、且つ該組成物の流動点より低く非イオン性界面活性剤の融点より高い温度範囲において該組成物の進入硬度が10kPa以上、好ましくは30kPa以上、特に好ましくは50kPa以上となる温度域を有することで、該組成物及び洗剤粒子群の製造時の取り扱い性が良好となることと洗剤粒子群の保存時における非イオン性界面活性剤のシミ出しを抑制できることから、好適である。

界面活性剤組成物の物性値は以下の方法により測定することができる。流動点は、JIS K 2269の方法により測定することができる。融点は、FP800サーモシステムの「メトラーFP81」(Mettler Instrumente AG製)を用い、昇温速度0.2°C/minで測定される。粘度は、B型粘度計(TOKYO KEIKI社製「DVM-B型」)、ローターNo.3、60r/minの条件で測定して求める。又、該条件での測定値が2Pa・sを越え、測定不能となる場合は、ローターNo.3、12r/minの条件で測定して求める。進入硬度は、レオメーター(「NRM-3002D」、不動工業(株)製)と直径8mm、底面積0.5cm<sup>2</sup>の円形アダプター(No.3、8φ)を用い、アダプターが界面活性剤組成物の内部に進入速度20mm/minで20mm進入したときの荷重を円形アダプターの底面積で除した値である。

界面活性剤組成物の添加量は、洗浄性及び溶解性の観点から、担持用顆粒群100重量部に対して、10～100重量部の範囲が好ましく、20～80重量部の範囲がより好ましく、30～60重量部の範囲が特に好ましい。ここでいう界面活性剤組成物の添加量とは、調製液に界面活性剤が添加されていても、その界面活性剤の添加量を含まないものである。

界面活性剤組成物と担持用顆粒群とを混合する際に、所望により該顆粒群以外の粉体原料を添加してもよく、その添加量としては該顆粒群100重量部に対して、0～150重量部が好ましい。粉体原料としては、例えば、アルミノケイ酸塩、SKS-6（クラリアント社製）等の結晶性シリケート等が挙げられる。

又、洗剤粒子群には、上記の界面活性剤組成物以外の成分として担持用顆粒群において例示した水溶性ポリマー、水溶性塩類、水不溶性物質、その他の成分を含むことができる。尚、水不溶性物質を使用する際には、後述する結晶性珪酸塩等も含有することができる。

尚、バインダーとなりうる界面活性剤等の成分と粉体原料を用いて洗剤粒子群を製造した際には、洗剤粒子群は該成分による凝集層で被覆されて担持用顆粒群の物性等を外観からのみでは確認できない場合がある。この場合における担持用顆粒群の物性等を確認する方法の一つとして、洗剤粒子群から有機溶媒可溶分を抽出し、担持用顆粒群を分離することによって確認することがあげられる。又、抽出に用いる有機溶媒の種類は洗剤粒子の各構成単位を結合しているバインダー物質の種類によって適宜選択する。

以下に溶媒抽出による界面活性剤担持用顆粒群の物性等の確認方法を例示する。

縮分・秤量した洗剤粒子群15gをウォーターバスで加温した95%エタノール300mLによって1時間還流操作した後、熱エタノールで十分に洗浄しながら徐々にエタノール不溶分を吸引濾過で濾別する。分離したエタノール不溶分を24時間減圧下で乾燥した後、不溶分の顆粒構造を破壊しないように注意深く回収する。このような操作を数回行い100gのエタノール不溶分を得る。得られたエタノール不溶分をJIS Z 8801の標準篩を用いて10分間振動させ

た後、各篩上の重量の測定及び上記各目開き篩にて分級された顆粒を観察・分析し、得られた顆粒群が本発明の担持用顆粒群であるか否かの確認及び後工程で添加されたエタノール不溶分の有無の確認を行う。エタノール不溶分中に担持用顆粒群に後工程で添加されたエタノール不溶分が確認される場合には、後工程添加分による粒度分布への影響を取り除いて担持用顆粒群の平均粒径を求める。即ち、適正に選択された溶媒あるいはその組み合わせによって溶媒不溶分の分別操作を行うことによって、界面活性剤組成物及び後工程で添加された成分等を除いた後、担持用顆粒群の物性等を確認することができる。

本発明による洗剤粒子群の好ましい物性は、以下の通りである。

嵩密度は、好ましくは500～1000g/L、より好ましくは600～1000g/L、特に好ましくは650～850g/Lである。

平均粒径は、好ましくは150～500μm、より好ましくは180～400μmである。

## 7. 洗剤粒子群の製法

洗剤粒子群を得る好適な製法は、以下の工程（I）を含んでなり、更に必要に応じて工程（II）を含んでもよい。

工程（I）：界面活性剤組成物が液状の条件下にて、本発明の製法で得られた界面活性剤担持用顆粒群と混合する工程。

工程（II）：工程（I）で得られた混合物と表面被覆剤とを混合し、粉末洗剤粒子群の表面を該表面被覆剤で被覆する工程。但し、工程（II）は解碎が同時に進行する場合も含まれる。

### <工程（I）>

担持用顆粒群へ界面活性剤組成物を担持させる方法としては、例えば、回分式や連続式の混合機を用いて、担持用顆粒群と界面活性剤組成物とを混合する方法が挙げられる。ここで、回分式で行う場合に、混合機への仕込み方法としては、

（1）混合機に先ず担持用顆粒群を仕込んだ後、界面活性剤組成物を添加する、

(2) 混合機に担持用顆粒群と、界面活性剤組成物を少量ずつ仕込む、(3) 担持用顆粒群の一部を混合機に仕込んだ後、残りの担持用顆粒群と界面活性剤組成物とを少量ずつ仕込む等の方法をとることができる。

界面活性剤組成物の中で、実用上の温度範囲内、例えば、50～90°Cにおいて昇温しても固体あるいはペースト状で存在するものについては、これらを予め、粘性の低い非イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤水溶液又は水中に、分散又は溶解させて界面活性剤組成物の混合液又は水溶液を調製し、該混合液又は水溶液の形態で担持用顆粒群に添加すれば良い。この方法により、固体あるいはペースト状で存在する界面活性剤組成物をも容易に担持用顆粒群に添加することができる。粘性の低い界面活性剤組成物又は水と固体あるいはペースト状の界面活性剤組成物の混合比率は、得られる混合液又は水溶液が噴霧可能である粘度範囲であれば好ましい。

上記混合液の製法は、例えば、粘性の低い界面活性剤又は水に固体あるいはペースト状の界面活性剤組成物を投入して混合する方法や、粘性の低い界面活性剤中又は水中で界面活性剤の酸前駆体、例えば、陰イオン性界面活性剤の酸前駆体をアルカリ剤（例えば水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液）で中和することにより界面活性剤組成物の混合液を調製してもよい。

又、この工程において、界面活性剤組成物の添加前、界面活性剤組成物の添加と同時、界面活性剤組成物の添加途中、又は界面活性剤組成物添加後に陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加することも可能である。陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加することで、界面活性剤の高配合化、担持用顆粒群の担持能、担持能コントロール及び洗剤粒子群の非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制、流動性等の物性・品質の向上が可能となる。

本発明で用いることのできる陰イオン性界面活性剤の酸前駆体としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、脂肪酸等が挙げられる。脂肪酸を界面活性剤の添加後に添加することが洗剤粒子群の流動性向上の観点より特に好

ましい。

陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の使用量は、担持用顆粒群100重量部に対して0.5～30重量部が好ましく、1～20重量部がより好ましく、1～10重量部がさらに好ましく、1～5重量部が特に好ましい。なお、該酸前駆体の使用量は、本発明における界面活性剤組成物の量には算入しない。又、陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の添加方法としては、常温で液体のものは噴霧して供給することが好ましく、常温で固体のものは粉末として添加してもよく、溶融させた後噴霧して供給してもよい。ただし、粉末で添加する場合は、粉末が溶融する温度まで混合機中の洗剤粒子群の温度を昇温するのが好ましい。

好ましい混合装置として具体的には、以下のものが挙げられる。回分式で行う場合は、(1)～(3)のものが好ましい。(1) ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)製)、ハイスピードミキサー(深江工業(株)製)、バーチカルグランニュレーター((株)パウレック製)、レディゲミキサー(松坂技研(株)製)、プロシェアミキサー(太平洋機工(株)製)、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等、(2) リボンミキサー(日和機械工業(株)製)、バッチニーダー(佐竹化学機械工業(株)製)、リボコーン((株)大川原製作所製)等、(3) ナウターミキサー(ホソカワミクロン(株)製)、SVミキサー(神鋼パンテック(株)製)等がある。上記の混合機の中でも好ましくは、レディゲミキサー、プロシェアミキサー、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等があり、後述の工程(II)を同一の装置で行うことができるので、設備の簡略化の点から好ましい。中でも、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置は通気によって混合物の湿分や温度を調節し、界面活性剤担持用顆粒群の崩壊を抑制できることから好ましい。また、強い剪断力を与えることなく、粉体と液体の混合が可能なナウターミキサー、SVミキサー、リボンミキサー等の混合装置も、界面活性剤担持用顆粒群の崩壊を抑制できる点から好ましい。

又、上記の混合機の連続型の装置を用いて担持用顆粒群と界面活性剤組成物を

混合させてもよい。又、上記以外の混合機の連続型の装置としては、フレキソミックス型（（株）パウレック製）、タービュライザー（ホソカワミクロン（株）製）等がある。

又、この工程において、非イオン性界面活性剤が使用される場合、この界面活性剤の融点を上昇させる作用を有する、融点45～100°C、分子量1千～3万の水溶性非イオン性有機化合物（以下、融点上昇剤）又はこの水溶液を、界面活性剤組成物の添加前、界面活性剤組成物の添加と同時、界面活性剤組成物の添加途中、又は界面活性剤組成物添加後、あるいは界面活性剤組成物に予め混合して添加することが好ましい。融点上昇剤を添加することで、洗剤粒子群のケーリング性、洗剤粒子群中の界面活性剤のシミ出し性を抑制することができる。尚、これらの融点上昇剤としては、前述の洗剤粒子群の組成の融点上昇剤において例示したものと同じものを使用することができる。融点上昇剤の使用量は、担持用顆粒群100重量部に対して0.5～8重量部が好ましく、0.5～5重量部がより好ましく、1～3重量部が最も好ましい。この範囲が、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の粒子間の凝集の抑制、高速溶解性、及びシミ出し性やケーリング性の抑制の点から好ましい。融点上昇剤の添加方法として、予め界面活性剤と任意の方法で混合して添加すること、又は界面活性剤の添加後に融点上昇剤を添加することが洗剤粒子群のシミ出し性やケーリング性の抑制に有利である。

本工程における混合機内の温度は、界面活性剤組成物の流動点以上に昇温して混合を行えば、より好ましい。なお、界面活性剤組成物の流動点は、JIS K 2269に規定の方法によって測定される。ここで、昇温させる温度としては、界面活性剤組成物の担持を促進させるために添加する界面活性剤組成物の流動点より高ければよいが、実用的な範囲を挙げると流動点を越えて流動点より50°C高い温度までが好ましく、流動点より10°C～30°C高い温度がより好ましい。又、この工程で陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、当該陰イオン性界面活性剤の酸前駆体が反応できる温度に昇温して混合を行えばより好ましい。

好適な洗剤粒子群を得るための回分式の混合時間、及び連続式の混合における

平均滞留時間は、1～20分間が好ましく、2～10分間が更に好ましい。

又、界面活性剤組成物として、界面活性剤の水溶液や水溶性非イオン性有機化合物水溶液を添加した場合には余剰の水分を混合中及び／又は混合後に乾燥する工程を有してもよい。

界面活性剤組成物の添加前、その添加と同時、その添加途中又はその添加後に粉末の界面活性剤及び／又は粉末ビルダーを添加することも可能である。粉末ビルダーを添加することで、洗剤粒子群の粒子径をコントロールすることができ、又洗浄力の向上を図ることができる。特に陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は該酸前駆体を添加する前にアルカリ性を呈する粉末ビルダーを添加することが中和反応を促進する観点から有効である。尚、ここで言う粉末ビルダーとは、界面活性剤以外の、粉末の洗浄力強化剤を意味し、具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性珪酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等を指す。

ここで結晶性珪酸塩として、特開平5-279013号公報第3欄第17行（特に、500～1000°Cで焼成して結晶化させたものが好ましい。）、特開平7-89712号公報第2欄第45行、特開昭60-227895号公報第2頁右下欄第18行（特に第2表の珪酸塩が好ましい。）に記載の結晶性珪酸塩を好ましい粉末ビルダーとして用いることができる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ （但しMはアルカリ金属を表す。）が0.5～3.2のもの、好ましくは1.5～2.6のものがより好適に用いられる。

当該粉末ビルダーの使用量としては、担持用顆粒群100重量部に対して0.5～1.2重量部が好ましく、1～6重量部がさらに好ましい。当該洗剤用粉末ビルダーの使用量はこの範囲において、溶解性の良好なものが得られる。

更に、工程(I)の後に、洗剤粒子群を表面改質する工程(II)を加えることが好ましい。

## &lt;工程 (II) &gt;

本発明においては、工程 (I) により界面活性剤が担持された洗剤粒子群の粒子表面を改質するために、添加時の形態として以下の (1) 微粉体、(2) 液状物のような種々の表面被覆剤を添加する工程 (II) を一工程以上行ってもよい。

本発明の洗剤粒子群の粒子表面を被覆すると、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性が向上する傾向があるため、表面改質工程を設けることは好ましい。工程 (II) で使用される装置は、例えば、工程 (I) で例示した混合機のうち、攪拌翼と解碎翼を両方具備したものが好ましい。以下に表面被覆剤についてそれぞれ説明する。

## (1) 微粉体

微粉体としては、その一次粒子の平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子群の粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性の向上の観点から好適である。当該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所製）、又は顕微鏡観察による測定等で測定される。又、該微粉体が高いイオン交換能や高いアルカリ能を有していることが洗浄面から好ましい。

該微粉体としては、アルミノ珪酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れでも構わない。アルミノ珪酸塩以外では、硫酸ナトリウム、珪酸カルシウム、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体及び結晶性珪酸化合物等の珪酸化合物のような微粉体も好ましい。又、一次粒子が  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の金属石鹼、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も同様に用いることができる。結晶性珪酸化合物を用いる場合、吸湿や吸炭酸ガスによる結晶性珪酸化合物の凝集等による劣化を防ぐ目的から、結晶性珪酸化合物以外の微粉体と混合して用いることが好ましい。

微粉体の使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して  $0.5 \sim 4.0$  重量

部が好ましく、1～30重量部がより好ましく、2～20重量部が特に好ましい。当該微粉体の使用量はこの範囲において、流動性が向上し、消費者に良好な使用感を与える。

## （2）液状物

液状物としては、水溶性ポリマーや脂肪酸等が挙げられ、水溶液や溶融状態で添加することができる。

### （2-1）水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸又はその塩、アクリル酸とマレイン酸の共重合体又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。当該水溶性ポリマーの使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～10重量部が好ましく、1～8重量部がより好ましく、2～6重量部が特に好ましい。当該水溶性ポリマーの使用量はこの範囲において、良好な溶解性、良好な流動性、耐ケーキング性を示す洗剤粒子群を得ることができる。

### （2-2）脂肪酸

脂肪酸としては、例えば、炭素数10～22の脂肪酸等が挙げられる。当該脂肪酸の使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～5重量部が好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。常温で固体のものは、流動性を示す温度まで加温した後に、噴霧して供給することが好ましい。

## 8. 洗剤組成物

本発明における洗剤組成物は、上述の洗剤粒子群を含有してなる組成物であり、さらに該洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有してなる組成物である。

洗剤組成物中の洗剤粒子群の含有量は、洗浄力の点から50重量%以上が好ま

しく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましく、80重量%以上、100重量%以下が特に好ましい。

洗剤粒子群以外の洗剤成分の洗剤組成物中における含有量は、50重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、20重量%以下が特に好ましい。

## 9. 洗剤組成物の物性

本発明による洗剤組成物の好ましい物性は、以下の通りである。

平均粒径は、好ましくは150～500μm、より好ましくは180～400μmである。

嵩密度は、好ましくは500～1000g/L、より好ましくは600～1000g/L、特に好ましくは650～850g/Lである。

## 10. 洗剤組成物の製法

洗剤組成物の製法は、特に限定はなく、例えば、前記洗剤粒子群及び別途添加された洗剤成分を混合する方法が挙げられる。このようにして得られた洗剤組成物は、界面活性剤の担持容量の多い洗剤粒子を含有しているため、少量でも十分な洗浄効果を発現しうるものである。かかる洗剤組成物の用途としては粉末洗剤を用いる用途であれば特に限定はないが、例えば、衣料用粉末洗剤、自動食器用洗剤等が挙げられる。

## 11. 物性の測定方法

本明細書における物性値は以下の方法で測定したものをいう。

(嵩密度) : J I S K 3362により規定された方法で測定する。

(平均粒径) : J I S Z 8801に規定の篩を用いて求める。例えば、目開きが2000μm、1400μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm、125μmである9段の篩と受け皿を用い、ロータップマシーン (HEIKO SEISAKUSHO製、タッピング: 156回/分、ロー

リング：290回／分)に取り付け、100gの試料を10分間振動して篩い分けを行った後、受け皿、125μm、180μm、250μm、355μm、500μm、710μm、1000μm、1400μm、2000μmの順番に受け皿及び各篩上に重量頻度を積算していくと、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きを $\alpha$ μmとし、又 $\alpha$ μmよりも一段大きい篩の目開きを $\beta$ μmとした時、受け皿から $\alpha$ μmの篩までの重量頻度の積算を $\gamma$ %、又 $\alpha$ μmの篩上の重量頻度を $\theta$ %とした場合、

(平均粒径) = 10<sup>A</sup> :

$$A = \frac{50 - (\gamma - \frac{\theta}{\log \beta - \log \alpha} \times 10g / \beta)}{\frac{\theta}{\log \beta - \log \alpha}}$$

に従って求めることができる。

(顆粒強度) : 内径3cm×高さ8cmの円柱状の容器に試料20gを入れ、30回タッピング(筒井理化学器械(株)、TVP1型タッピング式密充填カサ密度測定器、タッピング条件；周期36回／分、60mmの高さから自由落下)を行い、その時の試料高さ(初期試料高さ)を測定する。その後、加圧試験機にて該容器内に保持した試料の上端面全体を10mm/minの速度で加圧し、荷重-変位曲線を求める。変位率が5%以下の直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を顆粒強度とする。

(水分) : 顆粒群の水分測定は赤外線水分計法により行う。即ち、試料3gを重量既知の試料皿にはかり採り、赤外線水分計(ケット科学研究所(株)製(赤外線ランプ185W))により3分間試料の加熱、乾燥を行う。乾燥後、試料皿と

乾燥試料の重量をはかる。前記操作により得られた乾燥前後の容器と試料の重量の差分を試料のはかり採り量で除し100を掛けることにより試料中の水分量を計算する。

(細孔容積分布)：界面活性剤担持用顆粒群の細孔容積の測定は、島津製作所(株)製、「SHIMADZU製ポアサイザ9320」を用い、その取扱説明書に基づいて以下のように行う。即ち、界面活性剤担持用顆粒群をセルに入れ、圧入する水銀を低圧部(0～14.2 psia)と高圧部(14.2～3000 psia)に分け測定する。前後2個ずつのデータの移動平均をとって測定データの平滑化を行い、0.01 μm～3 μmの範囲におけるモード径及び0.01 μm～3 μmの細孔容積を求める。

(流動性)：流動時間は、JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100 mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

(液状界面活性剤組成物の担持容量)：内部に攪拌翼を備えた内径5 cm×高さ15 cmの円筒型混合槽に顆粒群100 gを入れ、350 rpmで攪拌しながら30 °Cでポリオキシエチレンアルキルエーテル[C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>=6/4(モル比)、EO=7.7、融点=25 °C]を10 mL/minの速度で滴下し、攪拌動力の経時変化を測定する。攪拌動力が最も高くなった時のポリオキシエチレンアルキルエーテルの投入量を顆粒群の重量(100 g)で除した値を該顆粒群の担持容量(mL/g)とする。

(シミ出し性)：JIS P 3801に規定される2種型ろ紙(例えば、東洋濾紙(株)製「定性N○2濾紙」)を用いた縦×横×高さ=10 cm×6 cm×4 cmの上面が開口した容器を作る。該容器の底面のサンプル充填面に油性マーカー(内田洋行(株)製「マジックインキM700-T1」)を用い対角線方向に線幅0.5～1.0 mmの線を引く。該容器に試料100 gを充填し、その上にアクリル樹脂板と鉛板(又は鉄板)の合計重量15 g+250 gをのせる。こ

れを防湿容器に入れ、温度30°C恒温器中に放置し、7日後に油性マーカーのにじみ具合を目視判定することにより、シミ出し性を判定する。判定基準は以下の通り。

- ランク5：油性マーカーのにじみ幅が2cm以上
- ランク4：油性マーカーのにじみ幅が1cm以上
- ランク3：油性マーカーのにじみ幅が0.5cm以上
- ランク2：油性マーカーのにじみがわずかに認められる
- ランク1：油性マーカーのにじみが認められない。

（洗浄性能）：下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製する。人工汚染液の布への付着は、特開平7-270395号公報に準じて人工汚染液を布に印刷することで行う。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容積58cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>、塗布速度1.0m/min、乾燥温度100°C、乾燥時間1分で行う。布は木綿金巾2003布（八頭商店製）を使用する。

人工汚染液の組成は、ラウリン酸0.44重量%、ミリスチン酸3.09重量%、ペンタデカン酸2.31重量%、パルミチン酸6.18重量%、ヘプタデカン酸0.44重量%、ステアリン酸1.57重量%、オレイン酸7.75重量%、トリオレイン酸13.06重量%、パルミチン酸n-ヘキサデシル2.18重量%、スクアレン6.53重量%、卵黄レシチン液晶物1.94重量%、鹿沼赤土8.11重量%、カーボンブラック0.01重量%、水道水はバランス量とする。

又、洗浄性能の評価は以下の方法で行う。松下電器産業製洗濯機「愛妻号NA-F70AP」へ衣料（肌着とYシャツを8/2の重量比率）2.2kgと上記で作製した10cm×10cmの人工汚染布10枚を35cm×30cmの木綿台布3枚に縫い付けて均一に入れ、評価サンプル22gを集合状態で衣類上に置き、評価サンプルに直接水が当たらないように注水し、標準コースで洗浄を行う。洗浄条件は次の通りである。

洗浄コース：標準コース、洗浄剤濃度0.067重量%、洗濯水71.2mg CaCO<sub>3</sub> / LでCa/Mgのモル比7/3の硬水、水温20°C、浴比15L/kg。

洗浄性能は、汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所（株）製）にて測定し、次式によって洗浄率を求め、10枚の測定平均値を洗浄性能として示す。尚、洗浄後の反射率をA、洗浄前の反射率をB、原布の反射率Cとする。

$$\text{洗浄率} (\%) = (A - B) / (C - B) \times 100$$

以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

本実験例においては、特に記載のない限り下記の原料を用いた。

硫酸ナトリウム：無水中性芒硝（四国化成（株）製）

亜硫酸ナトリウム：亜硫酸ソーダ（三井化学（株）製）

蛍光染料：チノパールCBS-X（チバスペシャリティケミカルス社製）

炭酸ナトリウム：デンス灰（平均粒径：290μm、セントラル硝子（株）製）

塩化ナトリウム：焼き塩S（日本製塩（株）製）

結晶性アルミノ珪酸ナトリウム（ゼオライト）：ゼオビルダー（4A型、平均粒径：3.5μm）、ゼオビルダー社製）

ポリオキシエチレンアルキルエーテル：エマルゲン108KM（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、花王（株）製）

ポリエチレングリコール：PEG6000（重量平均分子量：8500、花王（株）製）

### 実験例 1

攪拌装置を具備したジャケット付き混合槽に水453重量部を入れ、水温が3

7 °Cに達した後に、硫酸ナトリウム 110 重量部、亜硫酸ナトリウム 5 重量部、蛍光染料 2 重量部を添加して 10 分間攪拌した。炭酸ナトリウム 125 重量部を添加し、下記のアクリル酸系重合体水溶液 175 重量部を添加し 10 分間攪拌した。結晶析出剤として塩化ナトリウム 40 重量部を添加し、60 分間攪拌した。更にゼオライト 143 重量部を添加し、30 分間攪拌して調製液を得た。尚、この調製液の水分は、53 重量% であり、この調製液の最終温度は 50 °C であった。

上記のアクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。

ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公平 2-24283 号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度 95%、濃度 37.7 重量% のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3.11 kg/h で供給し、濃度 35 重量% の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 0.13 kg/h で供給し、空気供給量を 3 m<sup>3</sup>/h として、ジャケットの平均温度 20 °C で行なった。得られたアクリル酸ナトリウム重合体水溶液 1000 重量部を仕込み、48 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH 1.2 に調節した。pH 調節したアクリル酸ナトリウム重合体水溶液を 40 °C に保温し、35 重量% 過酸化水素水 8.57 重量部（過酸化水素として仕込んだアクリル酸ナトリウム重合体水溶液に対して 3000 mg/kg となる）を滴下し、40 °C で 24 時間攪拌した。続いて残存過酸化水素を除去するために、35 重量% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 5.54 重量部添加し、さらに 40 °C で 24 時間攪拌し、目的のアクリル酸系重合体水溶液（固形分 40 重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体 1 の重量平均分子量は 1 万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レドックス重合法を採用することにより、20 °C という低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体 1 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 21.3 nm、粒径 800 nm を超える粒子の比率が 24.7%、HPLC 測定における相対半値幅が 1.68、バーケイトへの吸着率が 9.6%、分岐度が 0.0、泥粒子の分散能

が 0.83、カルシウムイオン捕捉能が 211 mg CaCO<sub>3</sub> / g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.2 であった。また、該 40 重量% アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

アクリル酸系重合体水溶液を添加してから 10 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 60 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、T S U B - T E C M 1 0 0 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 503 個 / s で平均粒径（個数基準）は 65.3 μm であった。塩化ナトリウム添加 60 分後の調製液中の粒子個数は 6021 個 / s で平均粒径は 35.7 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は 5518 個 / s 増加し、増加したバーケイトの平均粒径は 27.5 μm であった。

調製液をポンプで噴霧乾燥塔（向流式）に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧 2.5 MPa で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が 218 °C で供給され、塔頂より 100 °C で排出された。得られた界面活性剤担持用顆粒群 1 の水分は 1 重量% であった。

界面活性剤担持用顆粒群 1 の組成及び物性値を表 1 に示す（表中、界面活性剤担持用顆粒群を「顆粒群」と略す）。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 1 の色相は特に良好であった。なお、該色相は、目視で確認し、以下の基準により評価した。

特に良好：桃色化した粒子が確認されない。

良好：極一部の粒子で僅かに桃色化が確認される。

桃色化：明らかに桃色化した粒子が確認される。

界面活性剤担持用顆粒群 1 を用いて次に示す方法で洗剤粒子群 1 を製造した。80 °C で混合下のポリオキシエチレンアルキルエーテル 21 重量部に対してポリエチレングリコール 1.6 重量部、パルミチン酸ナトリウム 4 重量部に相当するパルミチン酸（ルナック P-95、花王（株）製）、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 重量部に相当するアルキルベンゼンスルホン酸前駆体（ネオペレックス GS、花王（株）製）及び水酸化ナトリウム水溶液を添加することによ

って水分含量 11 重量% の含水界面活性剤組成物を作製した。

次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 130 L、ジャケット付）に得られた界面活性剤担持用顆粒群 1 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：1.6 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 80 °C の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記界面活性剤組成物 58 重量部を 2 分間で投入し、その後 5 分間攪拌を行った。更に、結晶性珪酸ナトリウム（クラリアントトクヤマ社製、平均粒径 120 μm）をローラーミルで粉碎したもの（平均粒径 8 μm）を 22 重量部及び洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として 12 重量部のゼオライトを投入し、主軸（回転数：120 rpm、周速：3.1 m/s）とチョッパー（回転数：3600 rpm、周速：28 m/s）の攪拌を 1 分間行い、洗剤粒子群 1-1 を排出した。尚、ここで洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量のゼオライト量が少なくなるもの程、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する担持能に優れていることを意味する。

洗剤粒子群 1-1 の組成及び物性値を表 2 に示す（表中、洗剤粒子群を「粒子群」と略す）。

又、上記の洗剤粒子群 1-1 について洗浄性能を評価した。結果を表 2 及び 3 に示す。

## 実験例 2

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。

水 80.3 kg 及び硫酸第一鉄 7 水和物 0.54 g (1.94 mmol) を仕込み 100 °C に昇温した。温度を 100 °C に保ちながら 80 重量% アクリル酸水溶液 190 kg (2.1 kmol) と 98 重量% 2-メルカプトエタノール水溶液 3.9 kg (48.6 mol) を 5 時間かけて、また、30 重量% 過硫酸ソーダ水溶液 5.0 kg (6.3 mol) を 6 時間かけて、一定速度で滴下し重合を行った。また脱臭のために 35% 過酸化水素水 15.7 kg (161.3 mol) を滴下重合終了時より 1 時間かけて滴下し、更に 4 時間熟成を行い冷却した。

内部温度が40°C以下で4.8重量%水酸化ナトリウム水溶液を167kg(2kmol)加えた後還元剤として、3.5重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5.7kg(19.2mol)を加え1時間反応させた。その後、濃度調整のために水を加えて、目的のアクリル酸系重合体水溶液(固形分4.0重量%)を得た。得られたアクリル酸系重合体2の重量平均分子量は1万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、100°Cの温度で合成しているものの、連鎖移動剤である2-メルカプトエタノールを用いることにより、開始剤である過硫酸ソーダ水溶液の量を抑えて、マイルドな条件で合成したものである。

また、該アクリル酸系重合体2の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が17.1nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が0%、HPLC測定における相対半値幅が1.55、バーケイトへの吸着率が6.5%、分岐度が3.9、泥粒子の分散能が0.82、カルシウムイオン捕捉能が213mgCaCO<sub>3</sub>/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.3であった。また、該アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

アクリル酸系重合体水溶液を添加してから10分後(塩化ナトリウム添加前)の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後(ゼオライト添加前)の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は1375個/sで平均粒径(個数基準)は77.0μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は3550個/sで平均粒径は24.5μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は2175個/s増加し、増加したバーケイトの平均粒径は11.6μmであった。

実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群2を得た。界面活性剤担持用顆粒群2の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群2の色相は特に良好であった。

界面活性剤担持用顆粒群2を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群2-1

を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 1.2 重量部であった。洗剤粒子群 2-1 の組成及び物性値を表 2 に示す。

又、上記の洗剤粒子群 2-1 について洗浄性能を評価した。結果を表 2 及び 3 に示す。

### 実験例 3

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。

ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公平 2-24283 号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度 95%、濃度 37.7 重量% のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3.11 kg/h で供給し、濃度 35 重量% の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 0.13 kg/h で供給し、空気供給量を 3 m<sup>3</sup>/h として、ジャケットの平均温度 20 °C で行なった。得られたアクリル酸ナトリウム重合体水溶液 1000 重量部を仕込み、35 重量% 過酸化水素水 8.57 重量部（過酸化水素として仕込んだアクリル酸ナトリウム重合体水溶液に対して 3000 mg/kg となる）を滴下し、40 °C で 24 時間攪拌した。続いて残存過酸化水素を除去するために、35 重量% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 5.54 重量部添加し、さらに 40 °C で 24 時間攪拌し、目的のアクリル酸系重合体水溶液（固形分 40 重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体 3 の重量平均分子量は 1 万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レドックス重合法を採用することにより、20 °C という低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体 3 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 18.9 nm、800 nm を超える粒径を持つ粒子の比率が 16.5%、HPLC 測定における相対半値幅が 1.70、バーケイトへの吸着率が 9.1%、分岐度が 0.0、泥粒子の分散能が 0.83、カルシウムイオン捕捉能が 212 mg CaCO<sub>3</sub>/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.3 であった。また、該 40% アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、6

p p mのメトキノンが含まれていた。

4.0重量%アクリル酸系重合体水溶液を添加10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、T SUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は501個/sで平均粒径（個数基準）は65.1 μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は5293個/sで平均粒径は34.7 μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は4792個/s増加し、増加したバーケイトの平均粒径は26.8 μmであった。

実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群3を得た。界面活性剤担持用顆粒群3の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群3の色相は良好であった。

界面活性剤担持用顆粒群3を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群3-1を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオライトは1.2重量部であった。洗剤粒子群3-1の組成及び物性値を表2に示す。

又、上記の洗剤粒子群3-1について洗浄性能を評価した。結果を表2及び3に示す。

#### 実験例4

実験例1と同様の方法で調製液を得た。なお、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液としては東亞合成（株）製：アロンA20UN（固形分41.3重量%）を用い、調製液の水分量は混合槽に最初に投入する水の量で調整した。尚、このアロンA20UNは、一般的な洗剤に用いるものではなく、紙加工用顔料分散剤、染色助剤等として用いられるものである。

また、該アクリル酸系重合体4の特性値を測定した結果、光散乱測定における10 nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が16.2 nm、800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率が14.8%、HPLC測定における相対半値幅が1.81、バーケイトへの吸着率が7.4%、泥粒

子の分散能が 0.82、カルシウムイオン捕捉能が 207 mg CaCO<sub>3</sub> / g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.7 であった。また、該アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

該アクリル酸系重合体水溶液を添加 10 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 60 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、T S U B - T E C M 1 0 0 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 625 個 / s で平均粒径（個数基準）は 79.5 μm であった。塩化ナトリウム添加 60 分後の調製液中の粒子個数は 2780 個 / s で平均粒径は 25.5 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は 2155 個 / s 増加し、増加したバーケイトの平均粒径は 21.0 μm であった。

実験例 1 と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群 4 を得た。界面活性剤担持用顆粒群 4 の組成及び物性値を表 1 に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 4 の色相は特に良好であった。

界面活性剤担持用顆粒群 4 を用いて実験例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 4-1 を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 12 重量部であった。洗剤粒子群 4-1 の組成及び物性値を表 2 に示す。

又、上記の洗剤粒子群 4-1 について洗浄性能を評価した。結果を表 2 及び 3 に示す。

### 実験例 5

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。

ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公平 2-24283 号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度 95%、濃度 37.7 重量% のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3.11 kg / h で供給し、濃度 35 重量% の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 0.13 kg / h で供給し、空気供給量を 3 m<sup>3</sup> / h として、ジャケットの平均温度 20 °C で行ない、目的のアクリル酸系重合体水溶

液（固体分40重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体5の重量平均分子量は1万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レドックス重合法を採用することにより、20°Cという低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体5の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が16.1nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が9.3%、HPLC測定における相対半値幅が1.69、バーケタイトへの吸着率が9.3%、分岐度が0.0、泥粒子の分散能が0.83、カルシウムイオン捕捉能が212mg CaCO<sub>3</sub>/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.3であった。また、該40重量%アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、40ppmのメトキノンが含まれていた。

40重量%アクリル酸系重合体水溶液を添加10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は640個/sで平均粒径（個数基準）は81.1μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は2459個/sで平均粒径は23.6μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は1819個/s増加し、増加したバーケタイトの平均粒径は14.2μmであった。

実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群5を得た。界面活性剤担持用顆粒群5の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群5の色相は桃色化していた。

界面活性剤担持用顆粒群5を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群5-1を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオライトは12重量部であった。洗剤粒子群5-1の組成及び物性値を表2に示す。

又、上記の洗剤粒子群5-1について洗浄性能を評価した。結果を表2、3に示す。

## 実験例 6

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては BASF 社製のポリアクリル酸ナトリウム水溶液：ソカラン PA-30CL（固体分 4.6. 8 重量%）を用い、調製液の水分量は混合槽に最初に投入する水の量で調整した。尚、このソカラン PA-30CL は、洗剤ビルダーに用いるものとして市販されているものであり、一般の洗剤で使用されるものである。

また、該アクリル酸系重合体 6 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 1.0 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 3.3. 7 nm、8.00 nm を超える粒径を持つ粒子の比率が 0%、HPLC 測定における相対半値幅が 1.32、バーケイトへの吸着率が 2.3%、分岐度が 1.0、泥粒子の分散能が 0.79、カルシウムイオン捕捉能が 2.06 mg CaCO<sub>3</sub> / g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.8 であった。また、該 4.6. 8 重量% アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、1.5 ppm のメトキノンが含まれていた。

該アクリル酸系重合体水溶液を添加してから 1.0 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 6.0 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 6.32 個 / s で平均粒径（個数基準）は 6.6. 5 μm であった。塩化ナトリウム添加 6.0 分後の調製液中の粒子個数は 8.51 個 / s で平均粒径は 6.7. 2 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により増加した水溶性塩類の数は 2.19 個 / s であった。

実験例 1 と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群 6 を得た。界面活性剤担持用顆粒群 6 の組成及び物性値を表 1 に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 6 の色相は桃色化していた。

界面活性剤担持用顆粒群 6 を用いて実験例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 6-1 を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 5.2 重量部であった。洗剤粒子群 6-1 の組成及び物性値及び洗浄性能を表

2 に示す。

又、実験例 1 ～ 5 と同様にゼオライト量を 1/2 重量部とした洗剤粒子群 6 ～ 2 を作製し、洗浄性能を評価した。結果を表 3 に示す。

### 実験例 7

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したアクリル酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液（固体分 40 重量%、マレイン酸とアクリル酸のモル比は 3/7）を用いた。

攪拌機、温度計、還流冷却器、モノマー溶液及び開始剤溶液滴下用の入り口と加熱用ジャケットを装備したガラス反応器（以下、反応器という）にモノマー溶液及び開始剤溶液の原料供給槽（以下、モノマー供給槽及び開始剤供給槽ともいう）を備えた重合装置に、予め、48 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を用い中和度 40 % で部分中和されたマレイン酸塩 40 重量% 水溶液 175 kg を反応器に、また、アクリル酸 80 重量% 水溶液 125 kg をモノマー供給槽に仕込む。また、35 重量% 過酸化水素水 20 kg を開始剤供給槽に仕込んだ。反応器のジャケットに温水を通して重合温度が 100 ± 3 °C になる様に調整する。そこにアクリル酸 80 重量% 水溶液、35 重量% 過酸化水素水を入り口を通して連続に滴下し攪拌した。滴下は 6 時間で行い、その後 2 時間滞留させた。この際、若干の発熱が生じるがジャケット温水を調整しながら重合温度を 100 ± 3 °C に維持した。これら一連の操作を行い、アクリル酸及びマレイン酸の重合率が 95 % 以上、重量平均分子量 7 万のアクリル酸系重合体 7 が得られた。該アクリル酸系重合体 7 は、48 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 7 に、又、濃度を 40 重量% に調整して、ナトリウム塩水溶液とした。このアクリル酸系重合体 7 は、大量の過酸化水素水を用いたラジカルを多く発生させたハードな条件で合成したものであり、連鎖移動剤等は合成に用いなかった。また、該アクリル酸系重合体 7 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 423.3 nm、800 nm を超

える粒径を持つ粒子の比率が 29.1%、バーケイトへの吸着率が 2.3%、泥粒子の分散能が 0.3、カルシウムイオン捕捉能が 380 mg CaCO<sub>3</sub> / g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 4.0 であった。また、該 40 重量% アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、メトキノンは検出されなかった。

該アクリル酸系重合体水溶液を添加してから 10 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 60 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、T S U B - T E C M 1 0 0 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 589 個 / s で平均粒径（個数基準）は 65.4 μm であった。塩化ナトリウム添加 60 分後の調製液中の粒子個数は 601 個 / s で平均粒径は 65.5 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により増加した水溶性塩類の数は 12 個 / s であった。

実験例 1 と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群 7 を得た。界面活性剤担持用顆粒群 7 の組成及び物性値を表 1 に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 7 の色相は特に良好であった。

界面活性剤担持用顆粒群 7 を用いて実験例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 7-1 を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 43 重量部であった。洗剤粒子群 7-1 の組成及び物性値及び洗浄性能を表 2 に示す。

又、実験例 1～5 と同様にゼオライト量を 12 重量部とした洗剤粒子群 7-2 を作製し、洗浄性能を評価した。結果を表 3 に示す。

表 1

		実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実施例7
重合体の特性	重量平均分子量 (一)	10000	10000	10000	26000	10000	8000	70000
	減衰粒径(光散乱) (nm)	21.3	17.1	18.9	16.2	16.1	33.7	423.3
	800nm超比率(光散乱) (%)	24.7	0	16.5	14.8	9.3	0	29.1
	バーケイトへの吸着率 (%)	9.6	6.5	9.1	7.4	9.3	2.3	2.3
	泥粒子の分散能 (一)	0.83	0.82	0.83	0.82	0.83	0.79	0.30
	カルシウムイオン捕捉能 (mgCaCO <sub>3</sub> /g)	211	213	212	207	212	206	380
	安定度定数 (一)	3.2	3.3	3.3	3.7	3.3	3.8	4.0
界面活性剤担持用顆粒群の組成	メキノン含有量 (ppm)	ND	ND	6	ND	40	15	ND
		顆粒群1	顆粒群2	顆粒群3	顆粒群4	顆粒群5	顆粒群6	顆粒群7
	硫酸ナトリウム (重量%)	22	22	22	22	22	22	22
	亜硫酸ナトリウム (重量%)	1	1	1	1	1	1	1
	蛍光染料 (重量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	炭酸ナトリウム (重量%)	25	25	25	25	25	25	25
	アクリル酸系重合体1 (重量%)	14	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体2 (重量%)	—	14	—	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体3 (重量%)	—	—	14	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体4 (重量%)	—	—	—	14	—	—	—
	アクリル酸系重合体5 (重量%)	—	—	—	—	14	—	—
	アクリル酸系重合体6 (重量%)	—	—	—	—	—	14	—
	アクリル酸系重合体7 (重量%)	—	—	—	—	—	—	14
	塩化ナトリウム (重量%)	8	8	8	8	8	8	8
	ゼオライト (重量%)	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
	水 (重量%)	1	1	1	1	1	1	1
	合計 (重量%)	78	78	78	78	78	78	78
顆粒群の物性	色相 (一)	特に良好	特に良好	良好	特に良好	桃色化	桃色化	特に良好
	平均粒径 (μm)	255	258	256	245	249	260	244
	嵩密度 (g/L)	530	532	528	540	538	555	502
	顆粒強度 (MPa)	40	39	41	35	40	34	9
	担持容量 (mL/g)	0.66	0.65	0.64	0.62	0.65	0.45	0.43
	細孔容積分布モード径 (μm)	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5	2.2	1.8
	0.01~3 μmの細孔容積 (mL/g)	0.46	0.45	0.45	0.46	0.45	0.38	0.4

\* : NDとは検出限界以下 (1ppm未満) であった。

表2

	実験例 1 粒子群1-1 (重量部)	実験例 2 粒子群2-1 (重量部)	実験例 3 粒子群3-1 (重量部)	実験例 4 粒子群4-1 (重量部)	実験例 5 粒子群5-1 (重量部)	実験例 6 粒子群6-1 (重量部)	実験例 7 粒子群7-1 (重量部)
界面活性剤担持用顆粒群 1	100	—	—	—	—	—	—
界面活性剤担持用顆粒群 2	—	100	—	—	—	—	—
界面活性剤担持用顆粒群 3	—	—	100	—	—	—	—
界面活性剤担持用顆粒群 4	—	—	—	100	—	—	—
界面活性剤担持用顆粒群 5	—	—	—	—	100	—	—
界面活性剤担持用顆粒群 6	—	—	—	—	—	100	—
界面活性剤担持用顆粒群 7	—	—	—	—	—	—	100
界面活性剤担持用粒子群 の組成物	58	58	58	58	58	58	58
(アルキルベンゼンズルホン酸Na)	25	25	25	25	25	25	25
(ポリオキシエチレンアルキエーテル)	21	21	21	21	21	21	21
(ポリエチレングリコール)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
(パルミチン酸Na)	4	4	4	4	4	4	4
(水)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
結晶性珪酸Na	22	22	22	22	22	22	22
ゼオライト	12	12	12	12	12	52	43
平均粒径	260	261	258	251	258	263	270
嵩密度	(g/L)	745	750	742	756	748	620
物性	(秒)	5.8	5.7	5.7	5.8	5.7	6.2
流動性	(-)	1	1	1	1	1	1
シミ出し性	(%)	75	76	75	72	76	51
洗浄性能							58

表 3

		実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7
洗剤粒子の組成	界面活性剤担持用顆粒群1 (重量部)	100	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群2 (重量部)	—	100	—	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群3 (重量部)	—	—	100	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群4 (重量部)	—	—	—	100	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群5 (重量部)	—	—	—	—	100	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群6 (重量部)	—	—	—	—	—	100	—
	界面活性剤担持用顆粒群7 (重量部)	—	—	—	—	—	—	100
	界面活性剤組成物 (重量部)	58	58	58	58	58	58	58
	(アルキルベンゼンスルホン酸Na) (重量部)	25	25	25	25	25	25	25
	(ポリオキシエチレンアルキルエーテル (重量部)	21	21	21	21	21	21	21
	(ポリエチレングリコール) (重量部)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	(パルミチン酸Na) (重量部)	4	4	4	4	4	4	4
	(水) (重量部)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	結晶性珪酸Na (重量部)	22	22	22	22	22	22	22
	ゼオライト (重量部)	12	12	12	12	12	12	12
物性	平均粒径 ( $\mu$ m)	260	261	258	251	258	測定不能	測定不能
	嵩密度 (g/L)	745	750	742	756	748	測定不能	測定不能
	流動性 (秒)	5.8	5.7	5.7	5.8	5.7	測定不能	測定不能
	シミ出し性 (—)	1	1	1	1	1	5	4
	洗浄性能 (%)	75	76	75	72	76	68	64

本発明の実験例は、特定の性質を有するアクリル酸系重合体を用いることによって調製液の調整工程及び噴霧乾燥工程で析出するバーケイトが微細なものとなる。従って、界面活性剤担持用顆粒群1～5は、界面活性剤担持用顆粒群6又は7よりも細孔容積分布のモード径が小さく、細孔容積が大きなものとなり、液状組成物に対する担持能が高くなる細孔容積分布となっている。その結果、本発明の洗剤粒子群（洗剤粒子群1-1～5-1）は、品質（耐シミ出し性）を維持するために後添加したゼオライトの必要量を大幅に低減することができる（表2）。又、本発明の洗剤粒子群1-1～5-1は、ゼオライト量が等しい洗剤粒子群6-2又は7-2より高い洗浄性能を発現することができる（表3）。尚、洗剤粒子群6-2又は7-2は、界面活性剤組成物がしみ出した凝集物となり、洗浄性能を評価する際の分散溶解性が低下していた。即ち、本発明の担持能の高い界面活性剤担持用顆粒群1～5を用いることによって、界面活性剤担持用顆粒群6又は7（いずれも光散乱測定における10 nmを含むピークの高さがその最大

値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 32 nm を超える) を用いるよりも高品質且つ高洗浄性能である洗剤粒子群を得ることができる。又、界面活性剤担持用顆粒群 1～4 を用いることによって色相に関しても優れた洗剤粒子群を得ることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、界面活性剤組成物の担持能（担持容量／担持力）に優れた界面活性剤担持用顆粒群、高品質且つ高洗浄性能であり、さらには色相にも優れた洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物が提供される。

## 請求の範囲

1. 重量平均分子量が3千～10万であって、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥する、バーケタイトを含む界面活性剤担持用顆粒群の製法。
2. アクリル酸系重合体が、カルシウムイオン捕捉能が160mg CaCO<sub>3</sub>/g以上及びカルシウムイオンに対する安定度定数が2.6以上である請求項1記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。
3. 界面活性剤担持用顆粒群が、アクリル酸系重合体を5～30重量%含有し、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1～1/2であり、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10～10/1含有する請求項1又は2記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。
4. 調製液に配合するアクリル酸系重合体が、キノン類の含有量が6ppm以下の水溶液の形態である請求項1～3いずれか記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。
5. 水銀ポロシメーターで測定される0.01～3μmの細孔容積分布のモード径が1.5μm以下であり、0.01～3μmの細孔容積が0.3mL/g以上であり、顆粒強度が15MPa以上である請求項1～4いずれか記載の製法で得られる界面活性剤担持用顆粒群。
6. 重量平均分子量が3千～10万であって、光散乱測定における10nmを

含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 32 nm 以下であり且つ 800 nm を超える粒径を持つ粒子の比率が 70 % 以下であるアクリル酸系重合体を 5 ~ 30 重量 % を含有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で 1 / 10 ~ 10 / 1 且つ炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で 19 / 1 ~ 1 / 2 含有するバーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群。

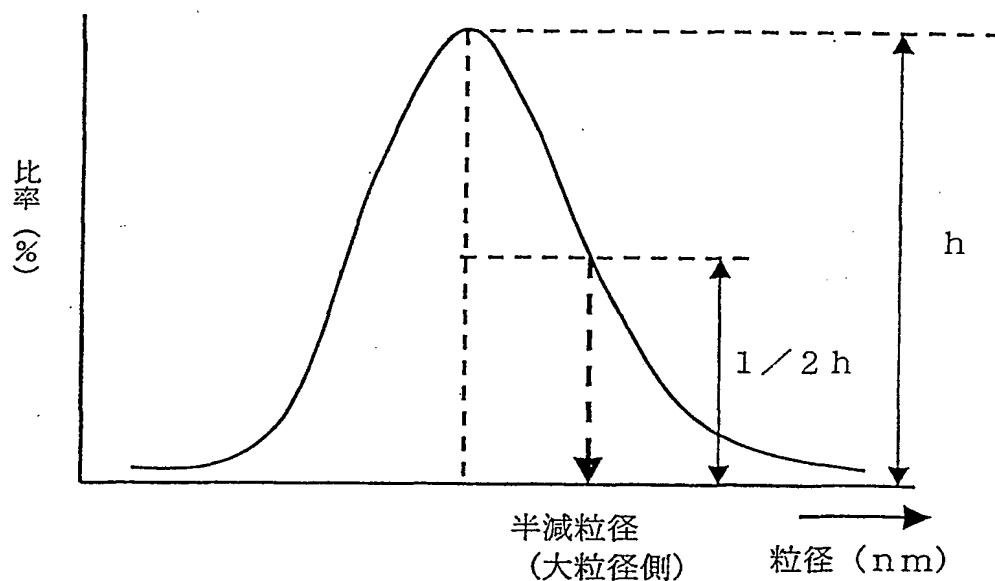
7. アクリル酸系重合体が、カルシウムイオン捕捉能が 160 mg CaCO<sub>3</sub> / g 以上及びカルシウムイオンに対する安定度定数が 2.6 以上である請求項 6 記載の界面活性剤担持用顆粒群。

8. 請求項 5 ~ 7 いずれか記載の界面活性剤担持用顆粒群 100 重量部に対し、界面活性剤組成物が 10 ~ 100 重量部担持されてなる洗剤粒子群。

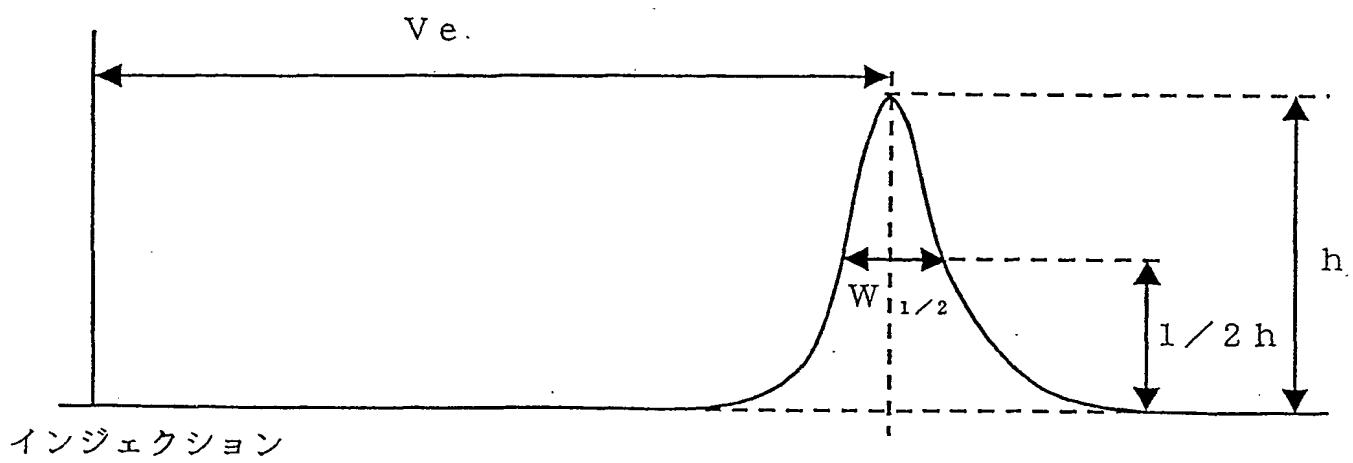
9. 請求項 8 記載の洗剤粒子群を 50 ~ 100 重量 % 含有する平均粒径 150 ~ 500 μm、嵩密度 500 ~ 1000 g / L である洗剤組成物。



第1図



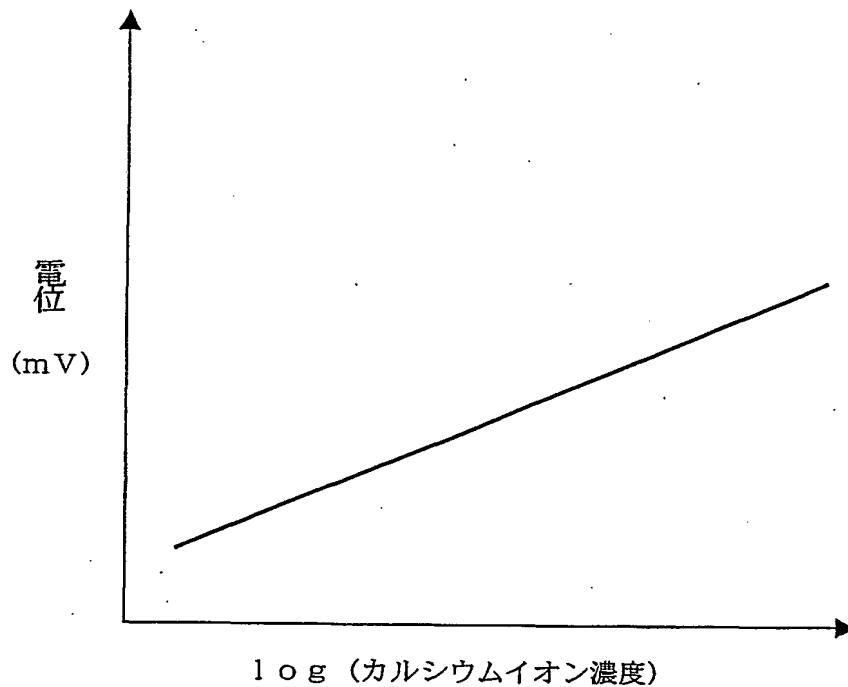
第2図



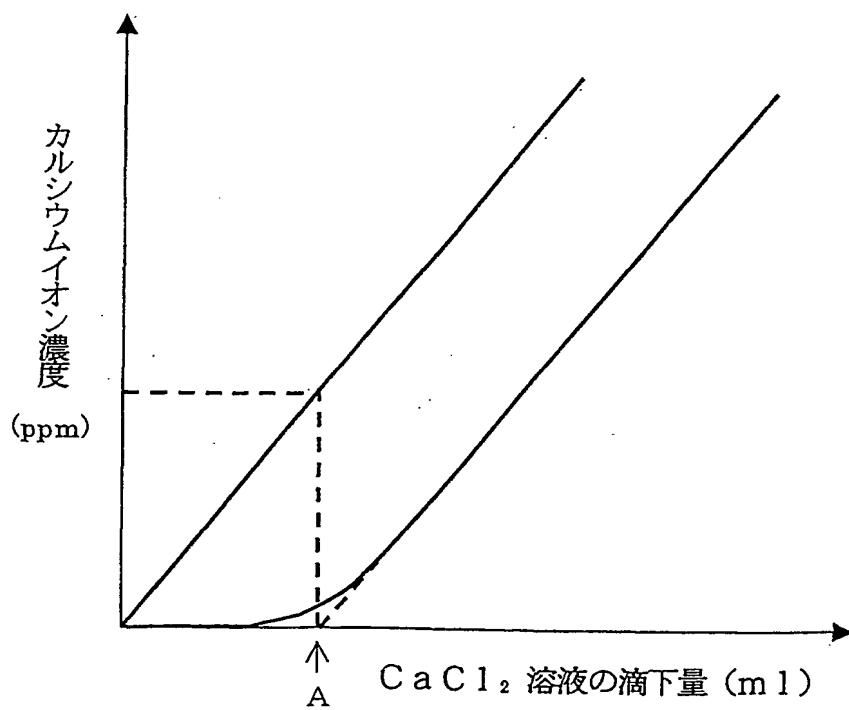
1/2



第3図



第4図





**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/06621

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C11D3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J3/12, 3/14, C08L33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J3/12, 3/14, C08L33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 266863 A1 (Unilever PLC), 11 May, 1988 (11.05.88), Claims & JP 63-258998 A	1-9
A	EP 221776 A1 (Unilever PLC), 13 May, 1987 (13.05.87), Claims & US 4900466 A & JP 62-112697 A	1-9
A	WRIGHT, Paul, "Characterization of Latices Used for Can Coatings by Dynamic Light Scattering", Analytical Proceedings Including Analytical Communications, (1994), Vol.31, No.5, pages 163 to 164	1-9
PA	KITORA et al., "GPC/Multi-Detector to Diffusion NMR ni yoru Senzai-chu no Polycarboxylate no Jisonku na Doutei to Teiryou", Dai 5kai Koubunshi Bunseki Toushikai Kouen Youshishuu, November, 2000, pages 87 to 88	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2001 (01.10.01)

Date of mailing of the international search report  
16 October, 2001 (16.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06621

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hideo NOGUCHI et al., "Irou-you Ryuujou Senzai-chu no Acrylic-san-kei Suiyou-sei Polymer no Teisei to Teiryou", Yukagaku, (1991), Vol.40, No.12, pages 1100 to 104	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C11D 3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J 3/12, 3/14,  
C08L 33/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C11D 3/04, 3/10, 3/37, 11/00, C08J 3/12, 3/14,  
C08L 33/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 266863 A1 (UNILEVER PLC), 11.5月. 1988 (11.05.88), 特許請求の範囲&JP 63-258998 A	1-9
A	EP 221776 A1 (UNILEVER PLC), 13.5月. 1987 (13.05.87), 特許請求の範囲&US 4900466 A&JP 62-112697 A	1-9
A	WRIGHT Paul, Characterization of Latices Used for Can Coatings by Dynamic Light Scattering, Analytical Proceedings Including Analytical Communications, 1994, Vol. 31, No. 5, p. 163-164	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

01.10.01

## 国際調査報告の発送日

16.10.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4V

9734

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
P A	黄虎, 他 2 名, G P C / M u l t i - D e t e c t o r と D i f f u s i o n N M R による洗剤中の P o l y c a r b o x y l a t e の迅速な同定と定量, 第 5 回高分子分析討論会講演要旨集, 11 月, 200 0, p. 87-88	1-9
A	野口秀雄, 他 4 名, 衣料用粒状洗剤中のアクリル酸系水溶性ポリマーの定性と定量, 油化学, 1991, Vol. 40, No. 12, p. 1100-1104	1-9